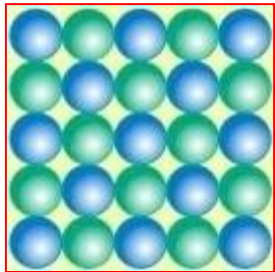


Chapitre I:

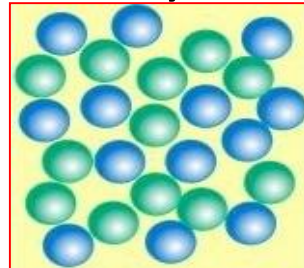
CHANGEMENT D'ETAT DU CORPS PUR ETUDES DES EQUILIBRES ENTRE SES PHASES

I-1-Introduction:

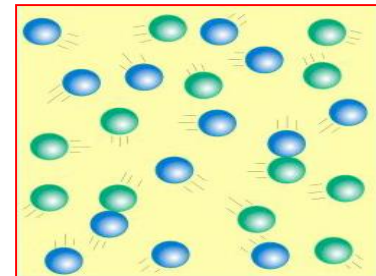
Lors d'un changement d'état, on constate:



solide



liquide



gaz

le **solide** (bien ordonné) - le **liquide** (ordre faible) - le **gaz** (vapeur) (désordonné)

L'entropie augmente car le désordre augmente



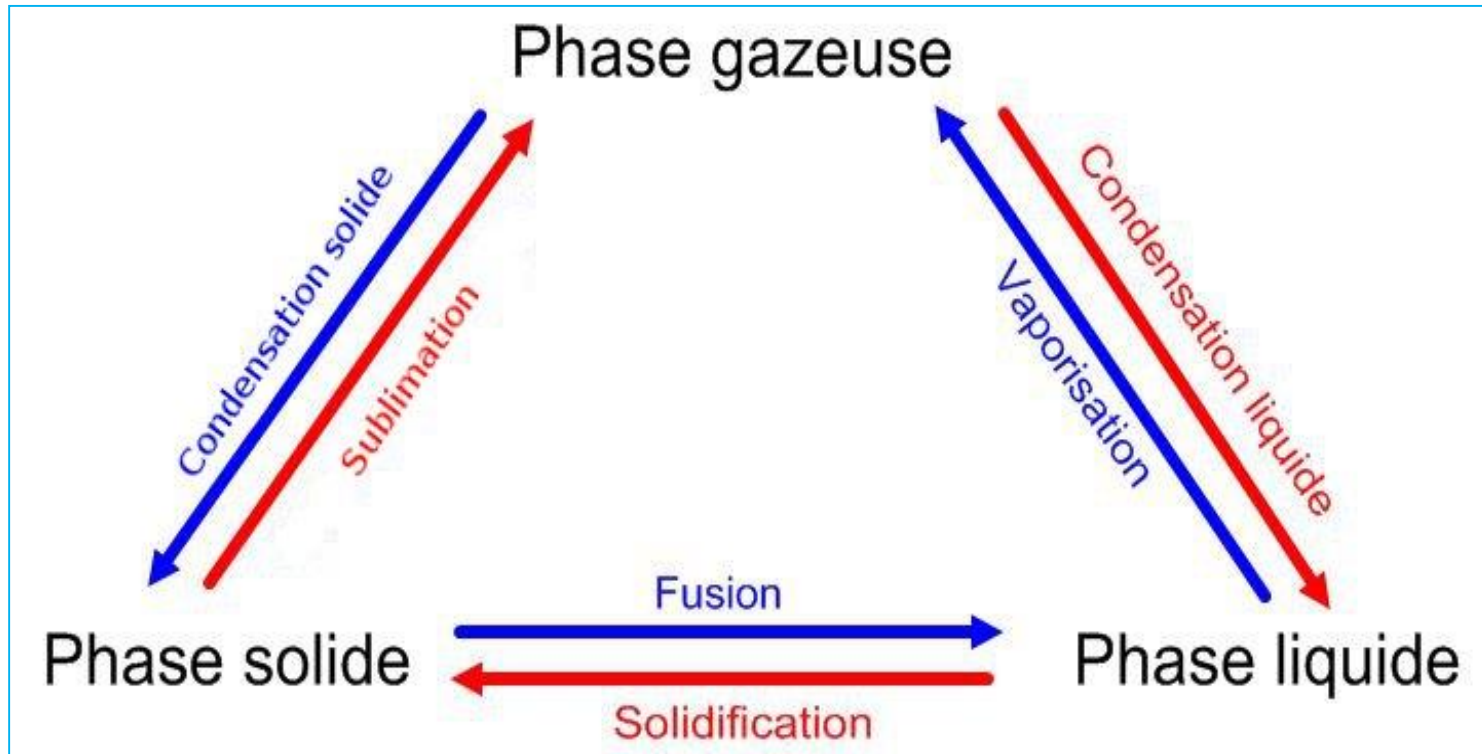
I-2- Définition des différents types de corps purs :

i- Corps pur simple :

- Élémentaire: Fe, Cu,... - Moléculaire: H₂, O₂, Cl₂,...

j- Corps pur composé : H₂O, NaCl, CaCl₂,...

I-3- Changement d'état d'un, corps pur:



Les six grandes catégories de changements de phase

Remarque: Les changements d'état sont représentés sur les diagrammes de phases bidimensionnels (P, T) ou (P, V).

I-4- Variance d'un système (Rappel):

La variance est calculée à partir de la règle de Gibbs :

$$v = (N - R - P) + k - \varphi$$

Avec:

N : nombre de constituants

R : *nombre* d'équilibres chimiques indépendantes

k : nombre de facteurs physiques P et/ou T. **k peut prendre par exemple la valeur 1 ou 2 :**

k = 1 si seulement l'un des deux facteurs (P ou T) est fixe (voir, dans quelles conditions T ou P n'est pas un facteur d'équilibre)

k = 2 si P et T sont tous les deux facteurs d'équilibres

P : nombre de relations imposées par l'expérimentateur (par exemple: entre les concentrations, entre les pressions partielles, entre les fractions molaires,...)

φ : nombre de phases (états physiques) du système.

Remarques :

Le nombre de constituants indépendants C , est défini par: $C = N - R - P$.

$$\longrightarrow v = C + k - \phi \quad \text{si } K = 2 \text{ (P,T)} \longrightarrow v = C + 2 - \phi$$

Pour un corps pur, $C = 1 \longrightarrow v = 3 - \phi$

Définition du nombre de phases:

Solides	Liquides		Gaz
Les solides ne se mélangent pas : il y a autant de phases que de solides	Non-miscibles : il y a autant de phases que de liquides non miscibles	Miscibles : il y a une seule phase liquide	Les gaz se mélangent : il y a une seule phase gazeuse
$\phi = \text{nombre de solides}$	$\phi = \text{nombre de liquides non miscibles}$	$\phi = 1$	$\phi = 1$

I-5- DÉFINITION DES ENTHALPIES ET ENTROPIES DE TRANSITION DE PHASE:

I-5-i- Enthalpies de transition (changement) de phase:

Soit l'équilibre: **solide** \rightleftharpoons **liquide**

On note par L_{fus} la **chaleur latente de fusion** à la température T_f du changement d'état. L_{fus} est appelé également enthalpie de fusion, notée: $H_{S \rightarrow L}$, telle que:

$$L_{\text{fus}} = H_{S \rightarrow L} = H_L - H_S = \Delta H_{\text{fus}}$$

On définit de même pour les équilibres:

Liquide \rightleftharpoons vapeur: $L_{\text{vap}} = H_L \rightarrow V = H_V - H_L = \Delta H_{\text{vap}}$: **chaleur latente de vaporisation**

solide \rightleftharpoons vapeur: $L_{\text{sub}} = H_S \rightarrow V = H_V - H_S = \Delta H_{\text{sub}}$: **chaleur latente de sublimation**

I-5-j- Entropies de transition (changement) de phase:

On considère l'équilibre: **solide** \rightleftharpoons **liquide** à la température et à la pression du changement d'état.

On définit l'entropie de fusion à la température T_f de ce changement d'état ΔS_{fus} ou $\Delta S_{S \rightarrow L}$ telle que:

$$\Delta S_{\text{fus}} = \Delta S_{S \rightarrow L} = S_L - S_S$$

On définit de même pour les équilibres:

liquide \rightleftharpoons vapeur: $S_{\text{vap}} = S_{\text{l} \rightarrow \text{v}} = S_{\text{v}} - S_{\text{l}}$: entropie de vaporisation

solide \rightleftharpoons vapeur: $\Delta S_{\text{sub}} = \Delta S_{\text{s} \rightarrow \text{v}} = S_{\text{v}} - S_{\text{s}}$: entropie de sublimation

I-5-k- Relation entre les enthalpies et les entropies de changement de phase:

Pour une transformation réversible, isobare et isotherme, sur le changement de phase quelconque: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ d'un corps pur, on a pour les équilibres suivants:

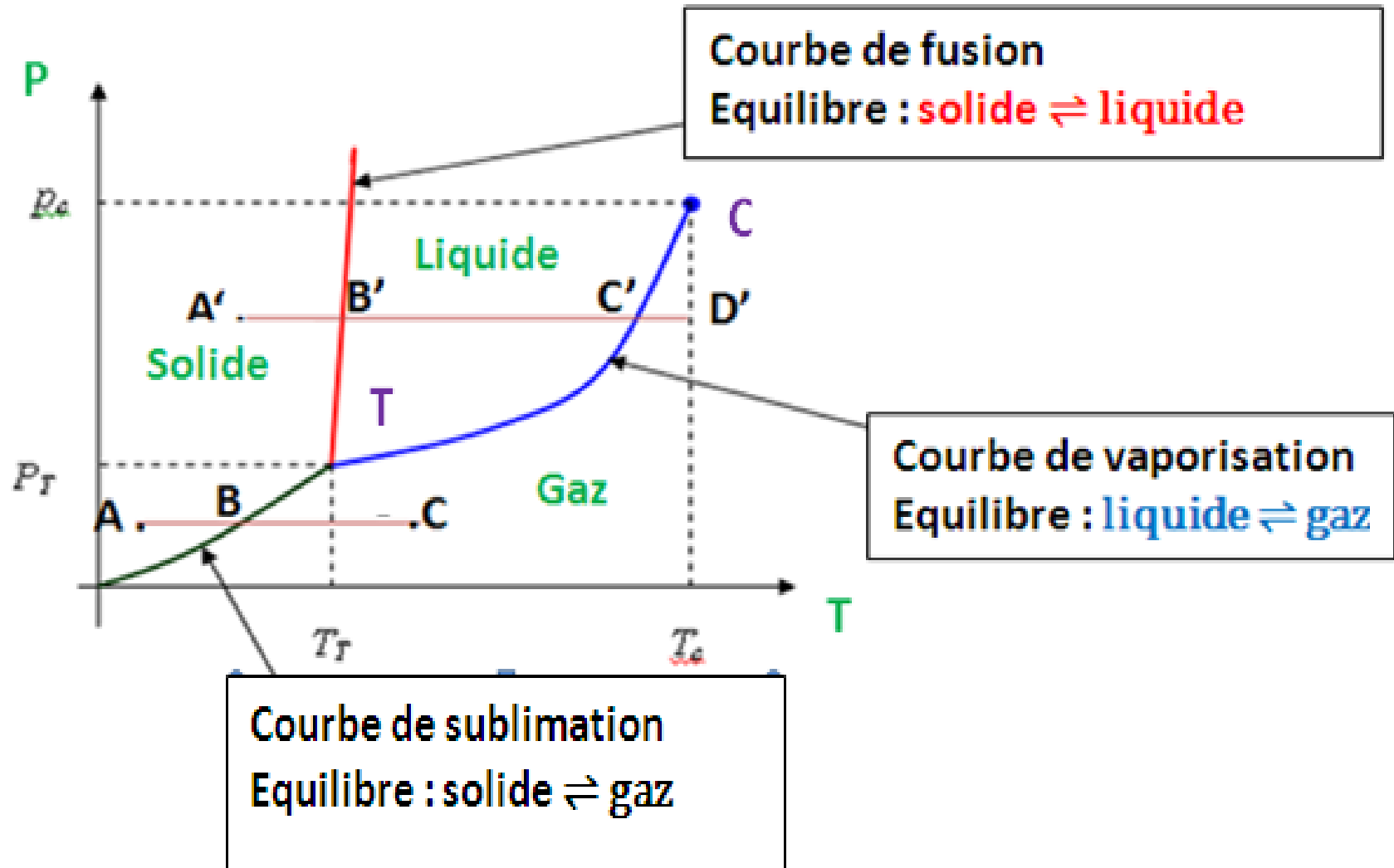
solide \rightleftharpoons liquide: $\Delta S_{\text{fus}} = L_{\text{fus}}/T_{\text{fus}}$

liquide \rightleftharpoons vapeur: $\Delta S_{\text{vap}} = L_{\text{vap}}/T_{\text{vap}}$

solide \rightleftharpoons vapeur: $\Delta S_{\text{sub}} = L_{\text{sub}}/T_{\text{sub}}$

I-6- DIAGRAMMES D'ETAT DU CORPS PUR:

I-6-i-Diagrammes (P,T) de changement de phase:



- **N.B:** Les courbes de **solidification**, **condensation liquide** et **condensation solide** sont confondues respectivement avec les courbes de **fusion**, **vaporisation** et **sublimation**.
- **T: point triple:** les 3 courbes d'équilibre du corps pur diphasé se coupent en un même **point T**: *c'est le **point triple**. En ce point d'intersection, le corps pur est triphasé ($\varphi = 3$): les trois phases (solide, liquide et gazeuse) coexistent et sont en équilibre deux à deux.*
- **C: point critique:** la courbe d'équilibre liquide-vapeur se termine en un point **C**, appelé **point critique** du corps pur. Au-delà de ce point, on ne peut plus distinguer entre le liquide et le gaz: c'est l'état « *fluide* » *supercritique*.

Question: calculer de la variance V pour un changement d'état du corps pur dans le Diagramme (P,T:

Réponse: en appliquant la règle de Gibbs, on trouve:

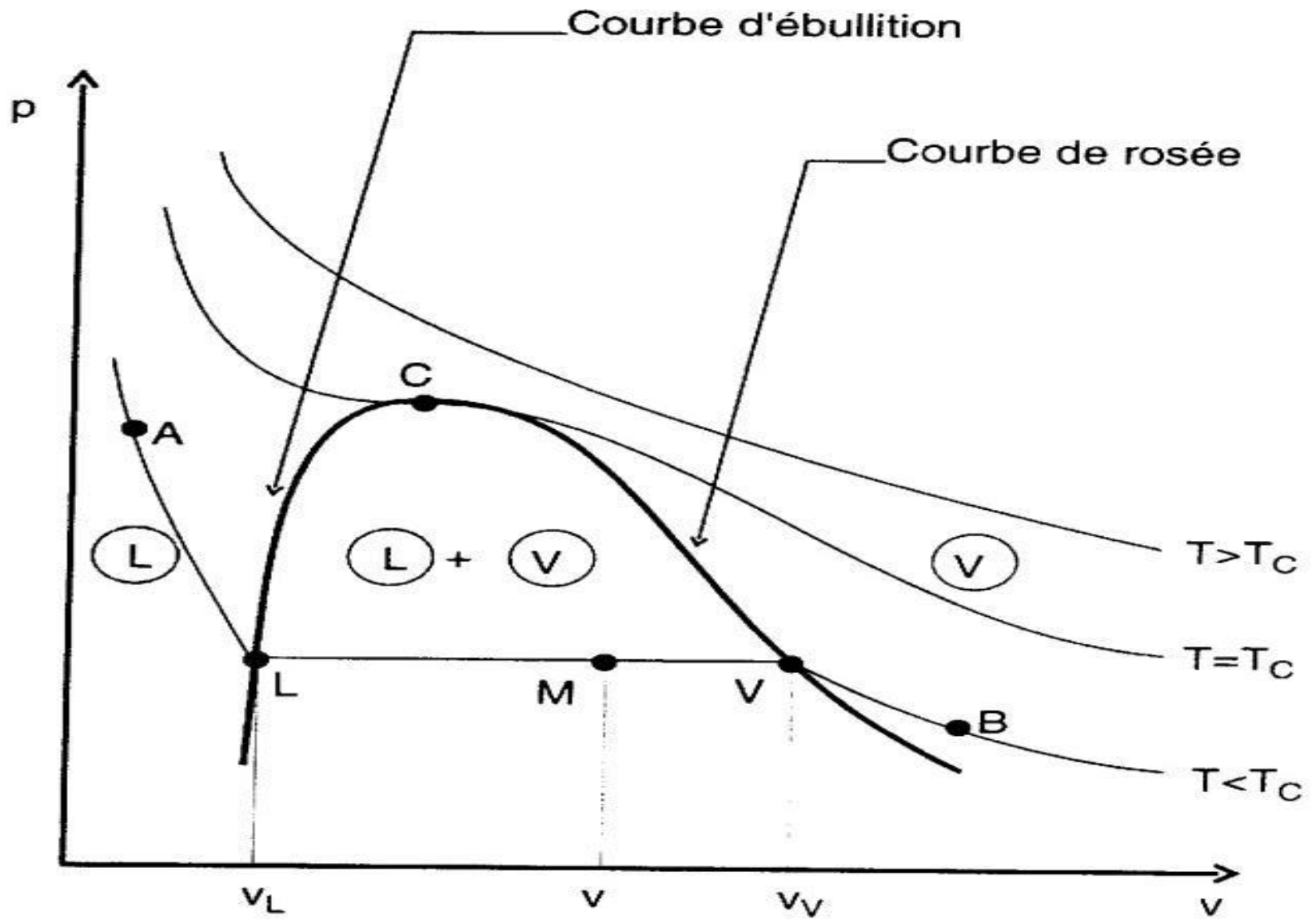
<i>Variance: ν</i>	<i>Nombre de phrases ϕ</i>	<i>Caractéristiques</i>
0	3	Point Triple: 3 phases en équilibre (S, L, G): système invariant
1	2	Courbe d'équilibre $P = f(T)$: système monovariant
2	1	Surface d'état (diagramme (P,T))

I-6-j-DIAGRAMME DE CLAPEYRON (P,V) D'UN CORPS PUR:

Dans ce diagramme les isothermes d'Andrews sont issues du diagramme (P,T).

Exemple: étude de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme de Clapeyron (P,V): isothermes d'Andrews: $T > T_c$, $T = T_c$ et $T < T_c$

Application industrielle: Le diagramme d'équilibre (P,V) est très utilisé dans l'étude des machines thermiques qui font très souvent appel au changement de phase: liquide-vapeur (Réfrigérateurs, turbines, etc...). Ce diagramme est très utilisé aussi dans les études climatiques, la météorologie...:**Exemple:** cas de l'eau: $H_2O_{liq} \rightleftharpoons H_2O_{vap}$



Question: décrire l'évolution du corps pur de: $B \rightarrow V \rightarrow M \rightarrow L \rightarrow A$

Rép: voir TD

I-7- CONDITION D'ÉQUILIBRE ENTRE DEUX PHASES

- Soient $G_1(T,P)$ et $G_2(T,P)$, sont les enthalpies libres molaires d'un corps pur entre les **deux phases 1 et 2**, en équilibre. On déduit ainsi la condition d'équilibre:

$$\text{Donc, } d(G_1 - G_2) = 0$$

■ Lorsque P et T varient :

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP$$

$$dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP$$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

I-8- Relation de CLAPEYRON

On a démontré que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

- Le changement de phase, la transformation d'une phase **1** en une phase **2**, est un processus réversible.

$$\text{Donc, } S_2 - S_1 = L_{1,2} / T$$

$L_{1,2}$

est la chaleur latente de changement de phase.

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{1,2}}{T (V_2 - V_1)}$$

**Relation de
CLAPEYRON**



$$L_{1,2} = T.(\Delta V) (dP/dT) \quad \text{avec: } \Delta V = V_2 - V_1$$

N.B: Les courbes $P = f(T)$ d'équilibre entre deux phases dans le diagramme (P,T) se déduisent par intégration des relations de CLAPEYRON.

En prenant les cas des trois changements de phases directes, on obtient trois équations.

Il existe ainsi trois relations de Clapeyron correspondant aux trois courbes de saturation :

- **Chaleur latente de fusion** (état 1 = solide, état 2 = liquide) :

$$L_f(T) = T(v_L - v_s) \frac{dp}{dT} \Big|_{\text{fusion}}$$

- **Chaleur latente de vaporisation** (état 1 = liquide, état 2 = vapeur)

$$L_v(T) = T(v_v - v_L) \frac{dp}{dT} \Big|_{\text{vaporisation}}$$

- **Chaleur latente de sublimation** (état 1 = solide, état 2 = vapeur)

$$L_s(T) = T(v_v - v_s) \frac{dp}{dT} \Big|_{\text{sublimation}}$$

Ces trois changements d'état (fusion, vaporisation et sublimation) nécessitent un apport de chaleur de l'extérieur. Les chaleurs latentes mises en jeu sont donc positives.

I-9- Application de la relation de Clapeyron pour la sublimation ou la vaporisation:

- Pour ces deux cas, on a: $V(\text{phase condensée}) \ll V(\text{vapeur}) = V_2$:

Or,

$$V_2 = \frac{RT}{P}$$

Gaz parfait)

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{L_{1,2}}{TV_2}$$



$$\frac{dP}{dT} = L_{1,2} \frac{P}{RT^2} \quad \text{et} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{1,2}}{RT^2}$$

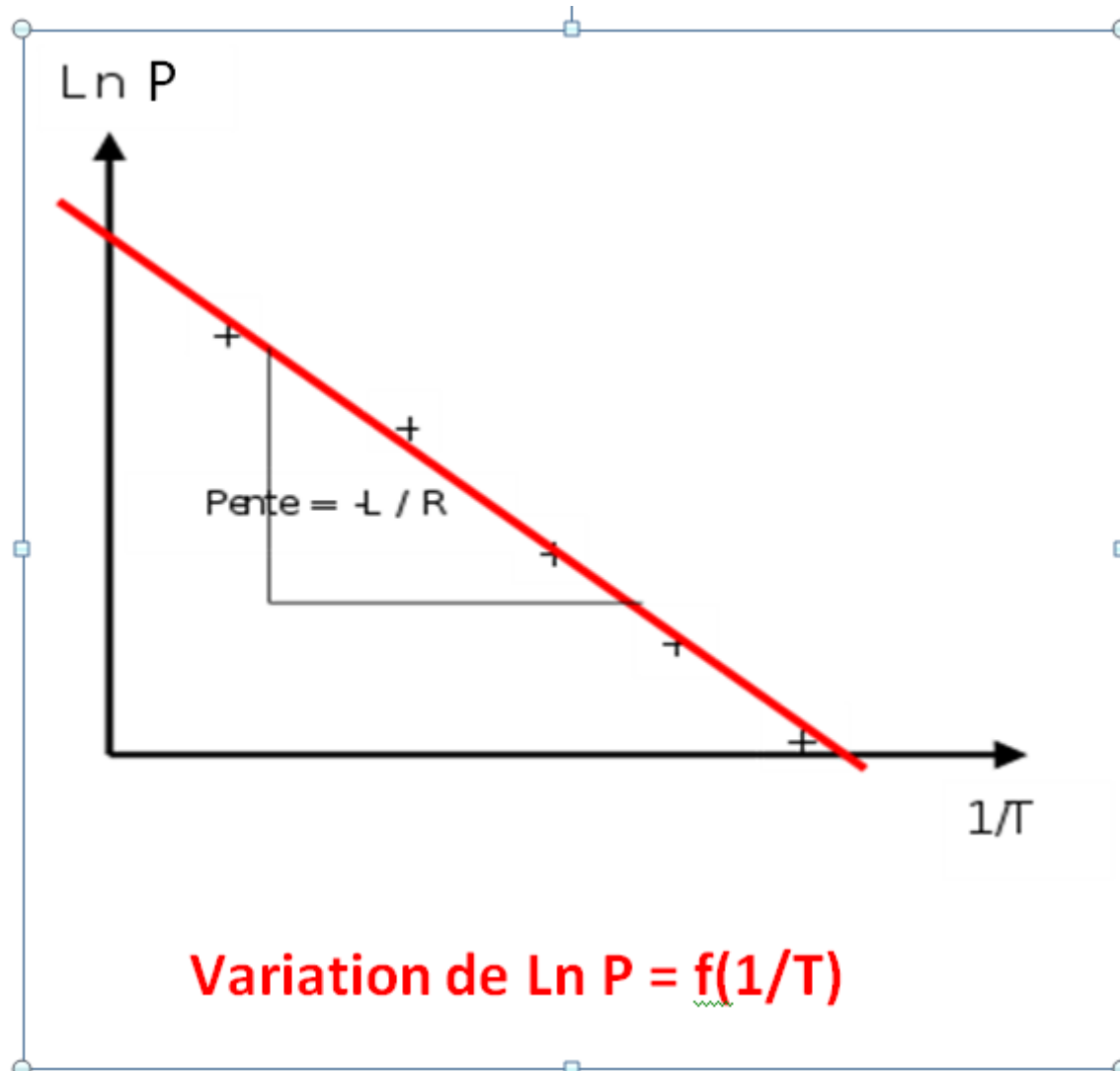
I-9-i- Si on intègre cette équation sur un intervalle suffisamment petit, c'est -à-dire $L_{1,2}$ est indépendant de T, on a :

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

Formule
d'YOUNG

N.B.: la pente de cette équation est définie par: **Pente** = $-L_{1,2}/R$, et permet la détermination graphique de la chaleur latente: $L_{1,2}$ (*voir le tracé ci-après*).

I-9-j- Détermination graphique de la chaleur latente L des changements d'état, phase condensée \rightarrow phase gazeuse



I-10- Loi de Kirchhoff:

I-10-i: Si la chaleur latente de changement de phase varie avec la température, on applique dans ce cas, la loi de Kirchhoff:

$$L_{1,2}(T) = L_{1,2}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^0 dT$$

I-10-j: Si ΔT est petit, c'est à dire la chaleur latente et ΔC_p^0 ne varie pas avec T , on a:

$$L_{1,2}(T) = L_{1,2}(T_0) + \Delta \overline{C}_p^0 (T - T_0)$$

I-11- Loi de Kirchhoff-Rankine: lorsque ΔT est grand, l'équation de Clapeyron intégrée devient :

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}^0 - \Delta C_p^0 T_0}{RT} + \frac{\Delta C_p^0}{R} \ln T + C$$

I-12- Etude des pentes dP/dT des courbes d'équilibre sur les diagrammes de phase (P,T)

I-12-i- Cas de la fusion:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} = \frac{L_{\text{fus}}}{T (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}})}$$

Comme

$$V_{\text{liq}} \approx V_{\text{sol}} , \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusion}} \rightarrow \infty$$

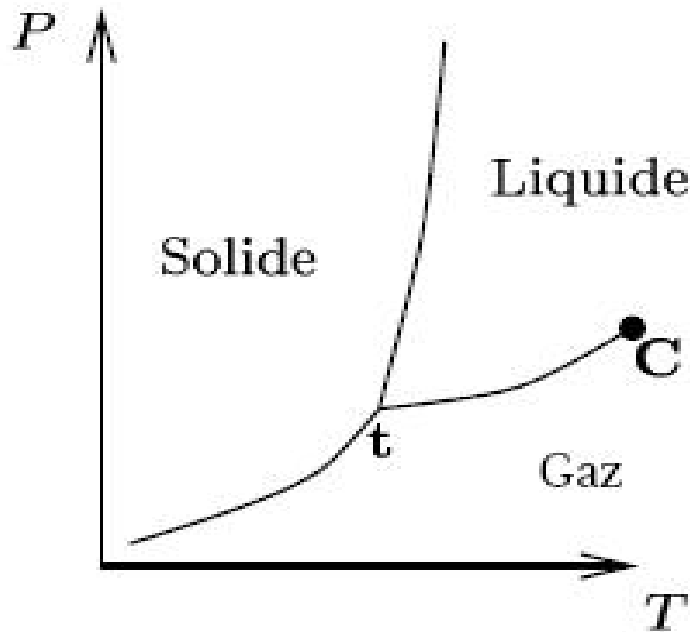
C'est pour cela, les courbes de fusion ont une **pente verticale positive**.

- L'**eau** et le **bismuth** constituent deux exceptions (**pente négative**).

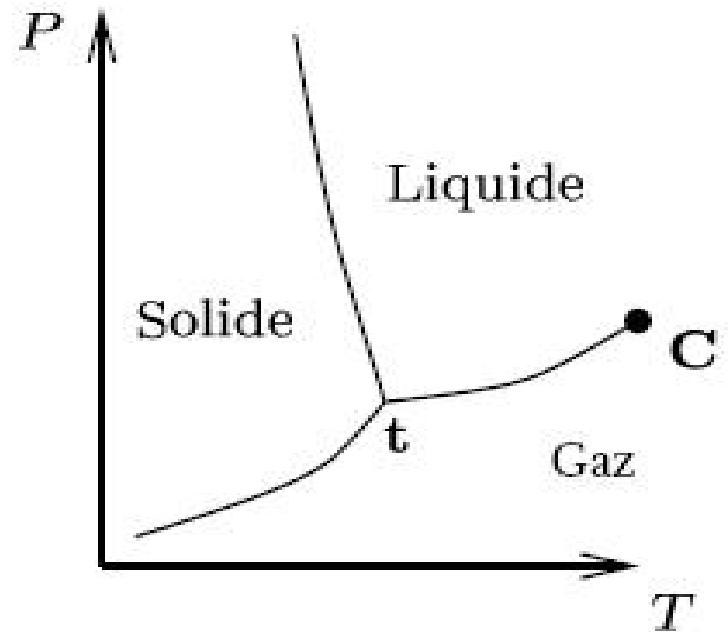
Question: en utilisant la relation de Clapeyron: $L_{\text{fus}} = T.(\Delta V) (dP/dT)$, montrer que la pente des courbes de fusion pourrait être positive ou négative (**voir diagrammes ci-dessous des figures a et b**).

Figure a: cas usuel: la **pen**te de la courbe de **fusion** est positive

Figure b: cas rare (eau,...): la **pen**te de la courbe de **fusion** est négative



Cas usuel



Cas rare (eau)

Pour la fusion:

$dP/dT > 0$ (figure a)

$dP/dT < 0$: (figure b)

***Question:** Dans le cas de l'eau, en utilisant l'équation de la pente de la courbe de la fusion, expliquer pourquoi les Icebergs (la glace) flottent à la surface de l'eau liquide???

I-12-j- Comparaison entre la pente de sublimation et la pente de vaporisation:

Dans ces deux cas, on a:

$$V_{\text{liq}} \text{ et } V_{\text{sol}} \ll V_{\text{gaz}}$$

D'où:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} = \frac{L_{\text{sub}}}{T (V_{\text{gaz}} - V_{\text{sol}})} \approx \frac{L_{\text{sub}}}{T V_{\text{gaz}}}$$

De la même manière,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}} = \frac{L_{\text{sub}}}{T (V_{\text{gaz}} - V_{\text{liq}})} \approx \frac{L_{\text{vap}}}{T V_{\text{gaz}}}$$

Or:

$$L_{\text{sub}} > L_{\text{vap}}$$



$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sub}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vap}}$$

Remarque: Dans la suite du cours (voir les chapitres qui suivent), on reviendra sur l'étude des autres caractéristiques du corps pur (potentiel chimique et ses applications + autres grandeurs thermodynamiques)

Chapitre II: VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES AVEC LA COMPOSITION: GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES (Définitions et procédures de calcul)

II-1-Introduction :

Dans ce chapitre II, on étudie les systèmes ouverts pour lesquels la masse (nombre de moles), d'une ou plusieurs espèces chimiques, varie au cours de la transformation.

II-2-Système d'étude: un mélange de k constituants (gaz, liquide ou solide,...), notés : $1, 2, 3, \dots, i, \dots, k$; dont la composition chimique est définie par les nombres de moles ($n_1, n_2, \dots, n_i, n_k$) de chaque constituant i (i varie de 1 jusqu'à k). Pour ce système ouvert, la composition varie (n_i varie).

N.B.: les fonctions thermodynamiques extensives: U, H, S, F, G , seront notées par J . Ces fonctions d'état s'écrivent alors:

$$* \text{ Si } J = H, S, G \implies J = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_k)$$

$$* \text{ Si } J = U, S, F \implies J = f(T, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_k)$$

Pour toute transformation élémentaire (infinitésimale), si on prend par exemple les variables, T, P et n_i , la différentielle dJ devient:

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial J}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_k \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_k \neq n_2} dn_2$$

$$+ \dots + \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_k} dn_k$$



$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i} dn_i$$

1

Avec **k**: nombre de constituants dans la système (mélange)

Le dernier terme : $\sum \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_k \neq n_i}$ défini la variation de la fonction d'état en fonction de la composition.

II-3- GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES : Définition et procédures de calcul:

II-3-a- Position du problème et approche expérimentale:

Sous 1atm et à 25 °C, on mélange 50 cm³ d'eau et 50 cm³ d'éthanol: le volume total trouvé pour ce mélange est: ~ 95 cm³. On constate donc que l'additivité des volumes: ($V_{\text{eau}} + V_{\text{éthanol}} = 100 \text{ cm}^3$) n'est pas vérifiée, d'où l'introduction par LEWISS, de la notion des grandeurs molaires partielles.

Notation: \bar{J}_i : grandeur molaire partielle du constituant i et, J: grandeur totale du système.

II-3-b Définition et calcul des grandeurs molaires partielles \bar{J}_i à partir de J:

On appelle grandeur molaire partielle notée \bar{J}_i d'un constituant i dans le mélange, chacune des dérivées partielles, de la grandeur totale J du mélange, à température, pression et nombre de moles des autres constituants constants.

Donc : $\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ \bar{J}_i correspondant à une mole de i dans le mélange.

L'équation 1 devient alors :

$$dJ = \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial J}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad \underline{1'}$$

A T et P constantes, l'équation (1') devient:

$$dJ = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

$$dJ = \sum_{i=1}^k \bar{J}_i dn_i$$

*

Or, à T et P constantes, les grandeurs extensives (fonctions d'état, volume,...) obéissent à la relation suivante:

$$J_{T,P}(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda J_{T,P}(n_1, n_2, \dots, n_k)$$

Théorème d'Euler: en dérivant les deux membres de cette équation* par rapport à λ , on obtient, d'après le **théorème d'Euler**, l'expression de la grandeur d'état extensive totale J en fonction des grandeurs molaires partielles.

$$\left(\frac{\partial \lambda J}{\partial \lambda}\right) = J = \sum_{i=1}^k \frac{\partial J}{\partial (\lambda n_i)} \frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda} = \sum_{i=1}^k \frac{\partial J}{\partial (\lambda n_i)} n_i$$

Cette propriété d'Euler est valable quelle que soit la valeur de $\lambda \neq 0$. Ainsi, pour $\lambda = 1$, on obtient:

$$J = \sum_{i=1}^k n_i \frac{\partial J}{\partial n_i} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{J}_i = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 + \dots + n_k \bar{J}_k$$

Conclusion: à T et P constantes, une grandeur d'état extensive J du système d'étude est la somme des grandeurs molaires partielles \bar{J}_i .

II-3-c- Signification physique de la grandeur molaire partielle:

La grandeur molaire partielle J_i peut donc être interprétée physiquement comme la variation de la grandeur totale extensive J du système, quand on ajoute une mole du constituant i à un système en une grande quantité du mélange.

Remarque: Il est important de faire la différence entre la grandeur molaire: J_i et la grandeur molaire partielle \bar{J}_i :

J_i : la grandeur molaire du constituant i pur (i seul).

\bar{J}_i : la grandeur molaire partielle du constituant i dans le mélange.

En général : $J_i \neq \bar{J}_i$

i pur

i dans le mélange

Exemples:

$J_i = \bar{J}_i$: mélange de gaz parfaits ou mélange de liquides miscibles (toluène + benzène):
additivité vérifiée

$J_i \neq \bar{J}_i$: mélange réel ($\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$): pas d'additivité.

Applications aux volumes: $J = V$ et $\bar{J}_i = \bar{V}_i$

Dans ce cas, on peut avoir une **contraction** du volume total V du mélange: **le volume V sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs** (Ex: $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$): cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes: voir modèle ci-dessous:

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée (voir schéma ci-dessous), donc:

$V \neq n_{\text{H}_2\text{O}}V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CH}_3\text{OH}}V_{\text{CH}_3\text{OH}}$ Avec: V_i : volume molaire de chaque constituant pur



E.I: constituants purs




E.F: mélange

La loi d'additivité n'est pas possible que si l'on affecte à chaque constituant i le volume molaire partiel \bar{V}_i (de i dans le mélange)

défini par :

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$



$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + n_3 \bar{V}_3 + \dots n_i \bar{V}_i = \sum_i n_i \bar{V}_i$$

II-3-d- Relation de GIBBS-DUHEM GENERALISEE:

Si $dT = 0$ et $dP = 0$; la relation (1') devient :

$$dJ = \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad (2)$$

On sait par ailleurs que : $J = \sum_i n_i \bar{J}_i \quad (3)$

En différentiant cette équation (3), on obtient :

$$dJ = \sum_i n_i d\bar{J}_i + \sum_i \bar{J}_i dn_i \quad (4)$$

En comparant (2) et (4), on aura :

$$\sum_i n_i d\bar{J}_i = 0 \quad (5)$$

Ou
$$n_1 d\bar{J}_1 + n_2 d\bar{J}_2 + \dots + n_i d\bar{J}_i = 0$$

- **Remarque** : en divisant l'équation 5) par le nombre total de moles du système ($\sum n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_i$), on obtient :

$$\boxed{\sum_{i=1}^k x_i d\bar{J}_i = 0} \quad : x_i : \text{fraction molaire du constituant } i.$$

- Cette expression peut encore s'écrire pour un système binaire, par exemple :

$$x_1 d\bar{J}_1 + x_2 d\bar{J}_2 = 0$$



$$J_1 - J^\circ = - \int_{x_2=0}^{x_2} \frac{x_2}{x_1} dJ_2$$

L'Equation de Gibbs-Duhem permet de calculer, \bar{J}_2 pour une transformation à température et pression constantes, lorsque l'expression de $\bar{J}_1(x_1)$ est connue, ou l'inverse, calculer \bar{J}_1 lorsque $\bar{J}_2(x_2)$ est connue.

II-3-d- Grandeurs de mélange :

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 . On a: $J^\circ = n_1 \bar{J}_1^\circ + n_2 \bar{J}_2^\circ$ si l'additivité est vérifiée (cas idéal), mais en réalité, on observe : $J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2$

Avec: J° : grandeur du mélange si l'additivité s'applique et J : grandeur réelle du mélange

- Définition:** la grandeur de mélange est la différence entre la grandeur réelle du mélange et sa valeur, si l'additivité s'appliquait, d'où:

$$\begin{aligned}\Delta J &= J - J^\circ = (n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2) - (n_1 J_1^\circ + n_2 J_2^\circ) \\ &= n_1 (\bar{J}_1 - J_1^\circ) + n_2 (\bar{J}_2 - J_2^\circ) \\ \Delta J &= n_1 \Delta \bar{J}_1 + n_2 \Delta \bar{J}_2 \quad \text{Avec : } \Delta J : \text{ définit la grandeur de mélange}\end{aligned}$$

II-3-e- Grandeur molaire de mélange : J_M :

soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

Définition: une grandeur molaire de mélange, notée J_M , correspond à une mole du mélange: $n_1 + n_2 = 1 \text{ mole}$

$$\left. \begin{array}{l} \text{On sait que } J = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 \quad (*) \\ \text{Donc : } J \longrightarrow (n_1 + n_2) \text{ moles de mélange} \\ \text{Par définition : } J_M \longrightarrow 1 \text{ mole de mélange} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{J_M = \frac{J}{n_1 + n_2}}$$

J_M peut donc être exprimée en fonction de \bar{J}_1 et \bar{J}_2 :

$$(*) \Rightarrow J_M = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{J}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{J}_2 = x_1 \bar{J}_1 + x_2 \bar{J}_2$$

Avec x_i : fraction molaire du constituant i

II-3-f- Calcul des grandeurs molaires partielles à partir de la grandeur molaire J_M du mélange :

On sait que : $J = (n_1 + n_2) J_M$; On a donc :

$$\left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{n_1} = J_M + (n_1 + n_2) \left(\frac{\partial J_M}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{dJ_M}{dx_1} \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Comme: $\left(\frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \frac{-x_1}{n_1 + n_2}$

$$\Rightarrow \begin{cases} \bar{J}_2 = J_M + x_1 \frac{dJ_M}{dx_2} = J_M - x_1 \frac{dJ_M}{dx_1} \\ \bar{J}_1 = J_M + x_2 \frac{dJ_M}{dx_1} = J_M - x_2 \frac{dJ_M}{dx_2} \end{cases}$$

II-3-g- Détermination graphique des grandeurs molaires partielles: Méthode des intersections: cas des volumes molaires partiels:

Cette méthode permet de déduire les grandeurs molaires partielles \bar{J}_i de la grandeur mesurée J_M . Les calculs effectués dans ce § sont basés les grandeurs molaires du mélange: J_M , décrits dans le **§-II-3-f ci-dessous**).

Système d'étude: A, T et P constantes, on a un mélange deux liquides (1) et (2), dont les nombres de moles respectifs sont n_1 et n_2 et de volume total: V . Le volume molaire du mélange, V_M noté au aussi $v = V/n_1+n_2$ ((voir **§-II-3-f** précédent)).

Question: tracer v en fonction de x_2 (fraction molaire du constituant 2)

$$v = V_m = \frac{V}{n_1+n_2} = x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2 \quad \boxed{\text{Avec:}} \quad (x_1 + x_2 = 1)$$
$$\Rightarrow v = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)x_2 + \bar{V}_1 = f(x_2)$$

La pente p de la tangente en M à la courbe, est donc:

$$p = \frac{dv}{dx_2} = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) + x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2}$$

D'après la relation de GYBBS-DUHEM, on

a:

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$$

ou

$$x_1 \frac{d\bar{V}_1}{dx_2} + x_2 \frac{d\bar{V}_2}{dx_2} = 0$$

$$p = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)$$

Détermination graphique

Avec: A_1A_2 tangente à la courbe (bleu) au point M.

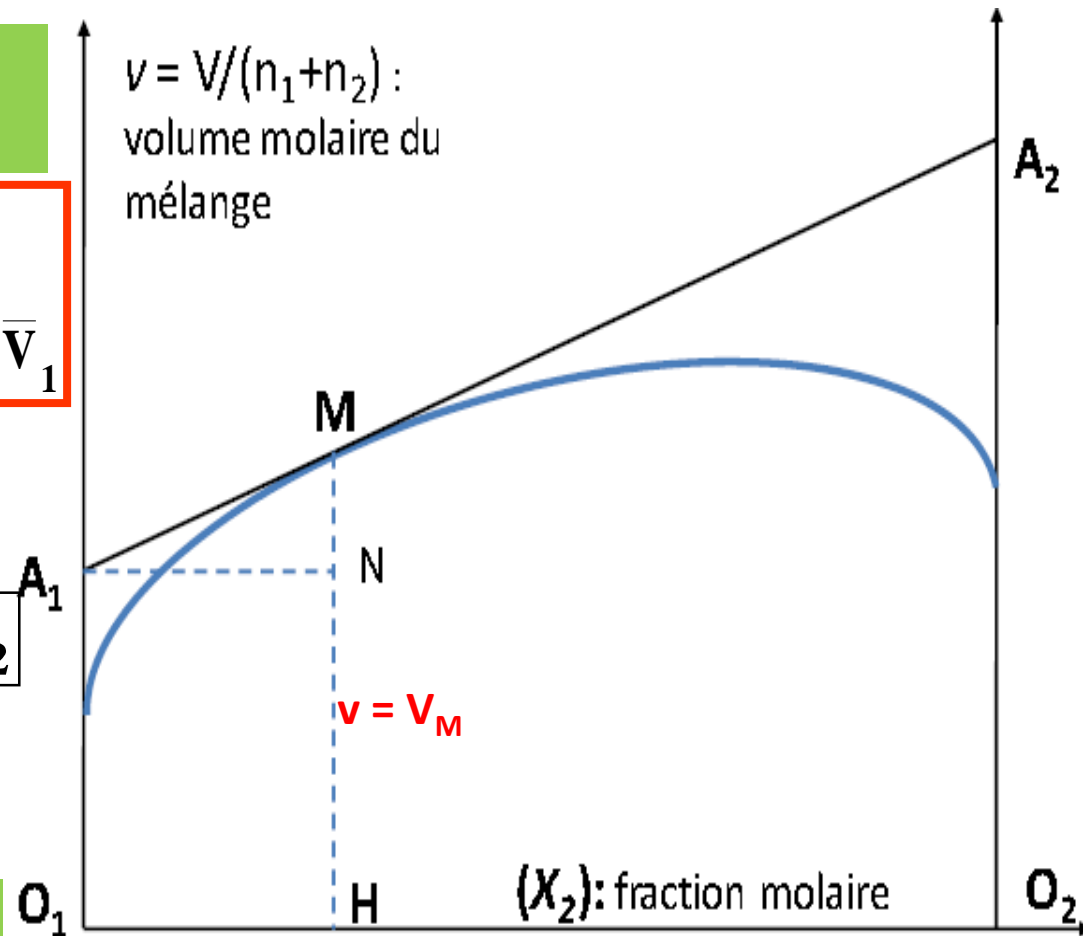
D'où:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \overline{O_1A_1} &= \overline{HM} - px_2 \\ &= x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 - (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)x_2 = \bar{V}_1 \end{aligned}$$

Ou bien: $\bar{V}_1 = v - x_2 \frac{dv}{dx_2} \quad (*)$

$$\bullet \quad \overline{O_2A_2} = \overline{HM} + px_1 = \bar{V}_2$$

Ou bien: $\bar{V}_2 = v + x_1 \frac{dv}{dx_2} \quad (**)$



Ces équations * et ** sont celles du: §-II-3-f

Chapitre III: VARIATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES AVEC LA COMPOSITION: POTENTIEL CHIMIQUE (μ_i): Définition et intérêt

III-1-Rappel (voir chapitre II) :

$$J = \sum n_i \bar{J}_i = n_1 \bar{J}_1 + n_2 \bar{J}_2 + \dots + n_i \bar{J}_i \quad \text{Avec:}$$

$$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Si $J = G$, ces deux équations deviennent:

$$G = \sum n_i \bar{G}_i = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + \dots + n_i \bar{G}_i \quad \text{Avec:}$$

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

\bar{G}_i est par définition appelée enthalpie libre molaire partielle du constituant i. \bar{G}_i , notée aussi μ_i , est appelée par définition **potentiel chimique** du constituant i dans le système considéré :

III-2-Définition et expression du potentiel chimique:

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i dans un système de k

constituants (mélange,...) est égal, par définition, à la dérivée partielle de l'enthalpie libre totale **G** de ce système par rapport à la quantité de matière **n_i** de ce constituant, les autres paramètres (**P, T, n_{j≠i}**) étant constants:

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Or:

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}}_V dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}_{\mu_i} dn_i$$



$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

III-3- Relation entre G total du système et μ_i :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad : \quad \text{Théorème d'Euler}$$

III-4- Relation entre μ_i et \overline{H}_i , \overline{S}_i :

On sait que: **G = H - TS**



$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\underbrace{\mu_i}_{\mu_i} = \underbrace{\overline{H}_i}_{\overline{H}_i} - \underbrace{TS_i}_{TS_i}$$

III-5- Définition du potentiel chimique μ_i à partir des autres fonctions d'état :

III-5- α - A partir de F:

On sait que : $G = F + PV \implies dF = dG - P dV - V dP$

Comme: $dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$

$$\implies dF = -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Or :

$$F = f(T, V, n_i)$$

$$\implies dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} dn_i$$

$$\text{D'où :} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$$

III-5- β- A partir de U:

On part de $F = U - TS$ (ou $G = U + PV - TS$)

D'où :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

III-5- γ- A partir de H:

On part de: $G = H - TS$ ou $H = U + PV$:

D'où :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}}$$

Résumé:

En tenant compte de la définition du potentiel chimique, les fonctions d'état: **U**, **H**, **G** et **F** deviennent:



Fonction J	<u>Diff tot de J : dJ</u>	Variables naturel
U	$\underline{dU} = \underline{TdS} - \underline{PdV} + \sum_i \mu_i \underline{dn_i}$	<u>S</u> , V, ni
H	$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$	<u>S</u> , P, ni
G	$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$	T, P, ni
F	$\underline{dF} = -S \underline{dT} - P \underline{dV} + \sum_i \mu_i \underline{dn_i}$	T, V, ni

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i sera alors:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Parmi ces relations, c'est la dernière relation, qui sera la plus utilisée:



$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

III-6- Application de la relation de Gibbs-Duhem au potentiel chimique:

On sait que : $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

A T et P constantes $\implies dG = \sum_i \mu_i dn_i$ *

Or : $G = \sum n_i \overline{G}_i = \sum n_i \mu_i$ Théorème d'Euler

$\implies dG = \sum n_i d\mu_i + \mu_i dn_i$ **

En comparant * et **, on déduit que :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Relation de Gibbs-Duhem
appliquée au potentiel chimique

C'est pourquoi la relation (5) est appelée
relation généralisée de GIBBS-DUHEM :

$$\sum_i n_i dJ_i = 0$$

(5): voir
chapitre II

Ici:

$$\overline{J}_i = \mu_i$$

III-7- Propriétés et utilisation du potentiel chimique:

III-7-a- Potentiel chimique et condition de l'équilibre hétérogène- Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques :

Système d'étude: un constituant **i** réparti entre deux phases **α** et **β** .

Supposons à **T = cte** et à **P = cte**, une quantité **dn_i** de l'espèce **i** passe de la phase **α** à la phase **β** .

On déduit dans ce cas que :

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad \text{Et} \quad dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Pour tout le système (phases **α** et **β**) on a:

$$\begin{aligned} dG &= dG^\alpha + dG^\beta \\ &= \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned}$$

Or $dn_i^\beta = -dn_i^\alpha (= dn_i)$  $dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i \quad (1)$

III-7-a- Potentiel chimique et condition de l'équilibre hétérogène:

D'après l'équation (1), la condition d'équilibre s'écrit:

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i = 0$$

Comme. $dn_i \neq 0$



$$\mu_i^\beta = \mu_i^\alpha$$

Pour le même constituant i

Enoncé: pour un constituant i donné, réparti entre deux phases en équilibre, le potentiel chimique de ce constituant est le même dans les deux phases.

III-7-b- Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques :

Condition de spontanéité:

$$dG = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i < 0$$

Comme: $dn_i > 0$



$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$$

Pour le même constituant i

Enoncé: l'échange de matière se fait des phases aux potentiels chimiques les plus élevés vers les phases aux potentiels chimiques les moins élevés

III-7-b- Variation des potentiel chimique avec la température et la pression :

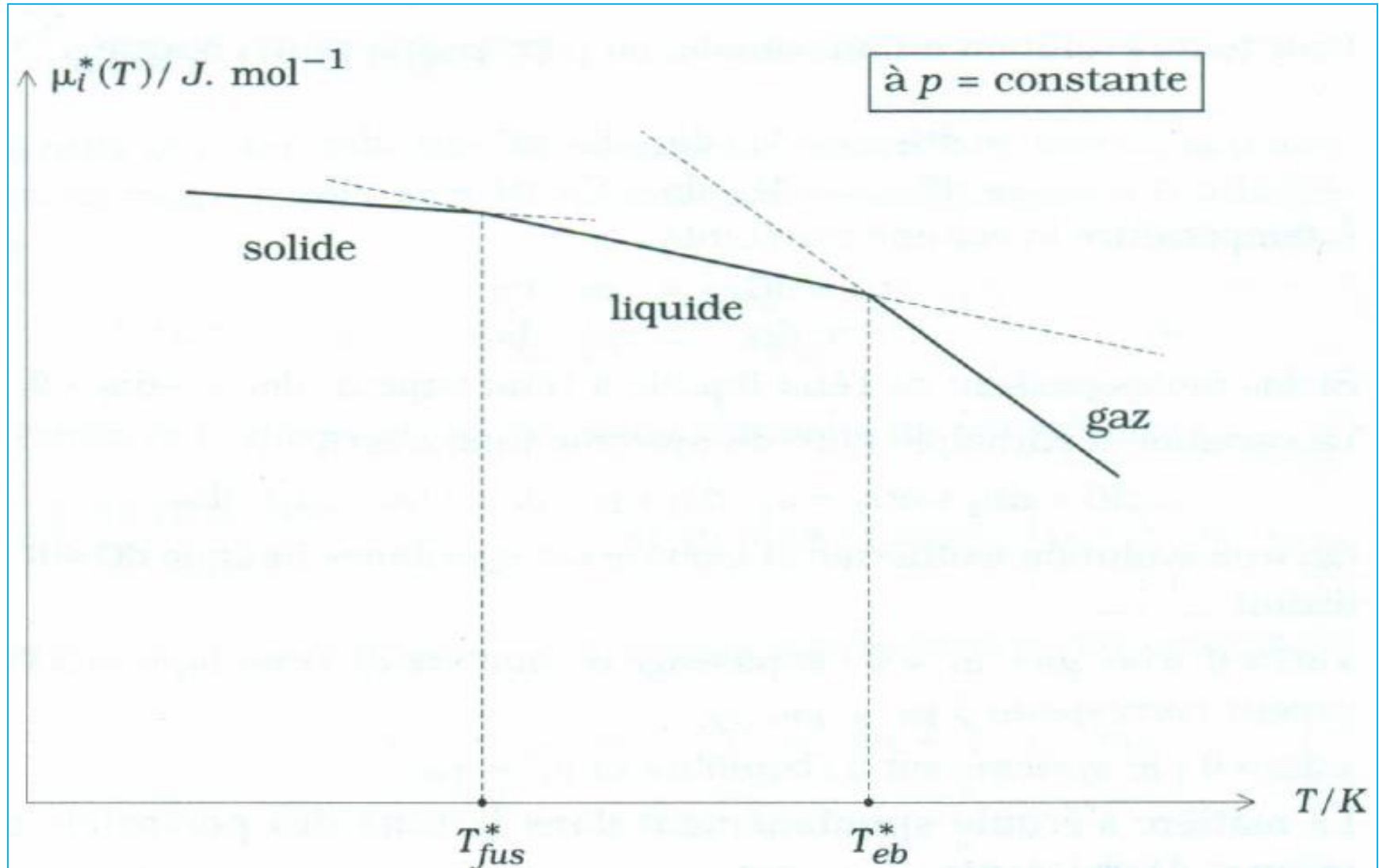
III-7-b- α- Influence de la température sur μ_i :

Ici, on suppose constants la pression et les nombres de moles de tous les constituants j , et on fait varier uniquement la température et le nombre n_i de moles du constituant i .

III-7-b- α-i- 1^{ère} relation: avec l'entropie molaire partielle \bar{S}_i :

On sait que:	$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \longrightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \right)_{p, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$
$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i}$	$\longrightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = - \bar{S}_i, \quad (2):$
	Entropie molaire partielle

Commentaire: Si on augmente la température du corps pur, le désordre augmente, donc \overline{S}_i croît, **par conséquent:** lors des changements de phases d'un corps pur, d'un état ordonné vers un état désordonné, le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température: (voir figure: ci-dessous)



Variation du potentiel chimique d'un corps pur i en fonction de la T à $P = \text{Constante}$

III-7-b- α -j- 2^{ème} relation: avec l'enthalpie molaire partielle \bar{H}_i :

On sait que:

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\text{Donc} \quad \mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\bar{S}_i$$

$$\mu_i = \bar{H}_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i, n_j}$$

$$\left(\frac{\mu_i - T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)}{T^2} \right) = - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

III-7-b- β - Influence de la pression sur μ_i :

On sait que:

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \overline{V}_i$$

Avec: \overline{V}_i : volume molaire partiel de i

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T, n_i, n_j} = \overline{V}_i \quad \text{ou} \quad d\mu_i = \overline{V}_i dP \quad (2)$$

On intègre cette relation (2) entre pression de référence P_0 et la pression P , à température constante:

$$\mu_i(P, T) - \mu_i^\circ(T, P_0) = \int_{P_0}^P \overline{V}_i dP \quad (3)$$

N.B: Pour calculer le second membre de l'équation (3), il faut connaître la loi donnant la variation \overline{V}_i en fonction de P , à T constante.

III- 7- c- Expressions particulières du potentiel chimique:

III-7-c-i: Potentiel chimique d'un gaz parfait (G.P) pur:

Pour un gaz parfait pur, on a :

$\overline{V}_i = V_{M,i} = RT/P$, l'équation (3)

$$\mu_{G,P}(T, P) = \mu_{G,P}^\circ(T, P_0) + RT \log \frac{P}{P_0}$$

Remarque: Etat de référence: On appelle état de référence, l'état du constituant i pur sous une pression P_0 arbitrairement choisie par l'utilisateur. La température doit par contre être la même que la température d'étude.

$$\mu_{G,P}^{\circ}(T, P_0)$$

Noté aussi dans le cas général:

$$\mu_i^{\circ}(T, P_0)$$

Il est appelé **potentiel chimique de référence** sous P_0 à T donnée

$$\mu_i^{\circ}(T, P_0)$$

définit le **potentiel chimique standard**, si $P_0 = 1 \text{ atm}$. Il est fonction de la température.

III-7-c-j: Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits:

Rappel: dans un mélange idéal de gaz parfaits, pour chaque gaz i de ce mélange, la loi de Mariotte conduit à: $p_i V = n_i RT$, p_i étant la **pression partielle** du gaz i.

L'équation (3) devient alors pour chaque constituant i du mélange:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^{\circ}(T, P^{\circ} = 1 \text{ atm}) + RT \log \frac{p_i}{P^{\circ}}$$

Or: $p_i = x_i P$ (Loi de Dalton)

P: pression totale

x_i : fraction molaire de i dans le mélange gazeux

On peut donc, exprimer: $\mu_i = f(x_i)$:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T, P^0 = 1 \text{ atm}, x_i = 1) + RT \log \frac{P}{P^0} + RT \log x_i$$

$$\text{On pose: } \mu_i(T, P, x_i = 1) = \mu_i^0(T, P^0 = 1 \text{ atm}, x_i = 1) + RT \log \frac{P}{P^0}$$

$$\text{D'où: } \mu_i(T, P, x_i) = \mu_i(T, P, x_i = 1) + RT \log x_i$$

En conséquence, $\mu_i(T, P, x_i = 1)$, est le potentiel chimique du gaz pur ($x_i = 1$) à T et P, ce qui revient à prendre un état de référence différent du choix précédent ($P \neq P^0$ avec $P^0 = 1 \text{ atm}$)

III-7-c-k: Potentiel chimique d'un constituant condensé pur (liquide ou solide):

Dans ce cas, le volume est indépendant de la pression.

Pour un constituant **i** pur \bar{V}_i (vol.mol.partiel de *i* dans le mélange) = $V_{M,i}$ (vol.mol. de *i* pur)

L'équation (3), qui est valable quelle que soit la phase dans laquelle se trouve le constituant **i**, conduit à:

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^0(T, P^0) = V_{M,i} dP = V_{M,i} (P - P^0)$$

III-7-c-l: Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal liquide ou solide:

Par analogie avec le mélange gazeux, on écrit:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P^0, x_i = 1) + RT \log x_i$$

Avec: x_i : fraction molaire de **i**
dans le mélange liquide ou solide

III-7-c-j: Potentiel chimique du soluté et de solvant dans une solution diluée:

- Pour le solvant: il est majoritaire ($x_{i=\text{solvant}} \approx 1$) $\longrightarrow \mu_i(T, P) \approx \mu_i^\circ(T, P^\circ)$
- Pour le soluté: $\mu_i(T, P, c_j) = \mu_j^\circ(T, P^\circ, c_j^\circ) + RT \log c_j/c_j^\circ$ (j: soluté)
- Avec: c_j : concentration du soluté en mol/L. En général, $c_j^\circ = 1 \text{ mol/L}$

7-8- RCAPITULATIF SUR LES DIFFERENTS MELANGES ETUDIES :

L'expression générale "simplifiée" du potentiel chimique, s'écrit:

$$\mu_i(T, P,) = \mu_j^\circ(T, P^\circ) + RT \log Z_i \quad \text{ou bien} \quad d\mu_i = RT d\log Z_i$$

- Gaz parfait: $Z_i = P_i$ (avec: $P^\circ = 1 \text{ atm}$),
- Solution idéale: $Z_i = x_i$ (avec: $x_i^\circ = 1$)
- Soluté: $Z_i = c_i$, (avec: $c_i^\circ = 1 \text{ mol/L}$)
- Gaz réel: $Z_i = f_i$ (**fugacité**): voir chapitre IV
- Solution réelle: $Z_i = a_i$ (**activité**): voir chapitre VI
- Etc.

Chapitre IV

GAZ REELS & DEFINITION DE LA FUGACITE

IV-1- DEFINITION D'UN GAZ REEL (G.R)

Un **gaz réel** ne suit ni la loi de joule:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \neq 0 \right] \text{ et } \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \neq 0 \right]$$

ni la loi de Mariotte: (**PV \neq nRT**), contrairement au gaz parfait (gaz idéal).

IV-1-a- Rappels sur le modèle du gaz parfait (G.P) :

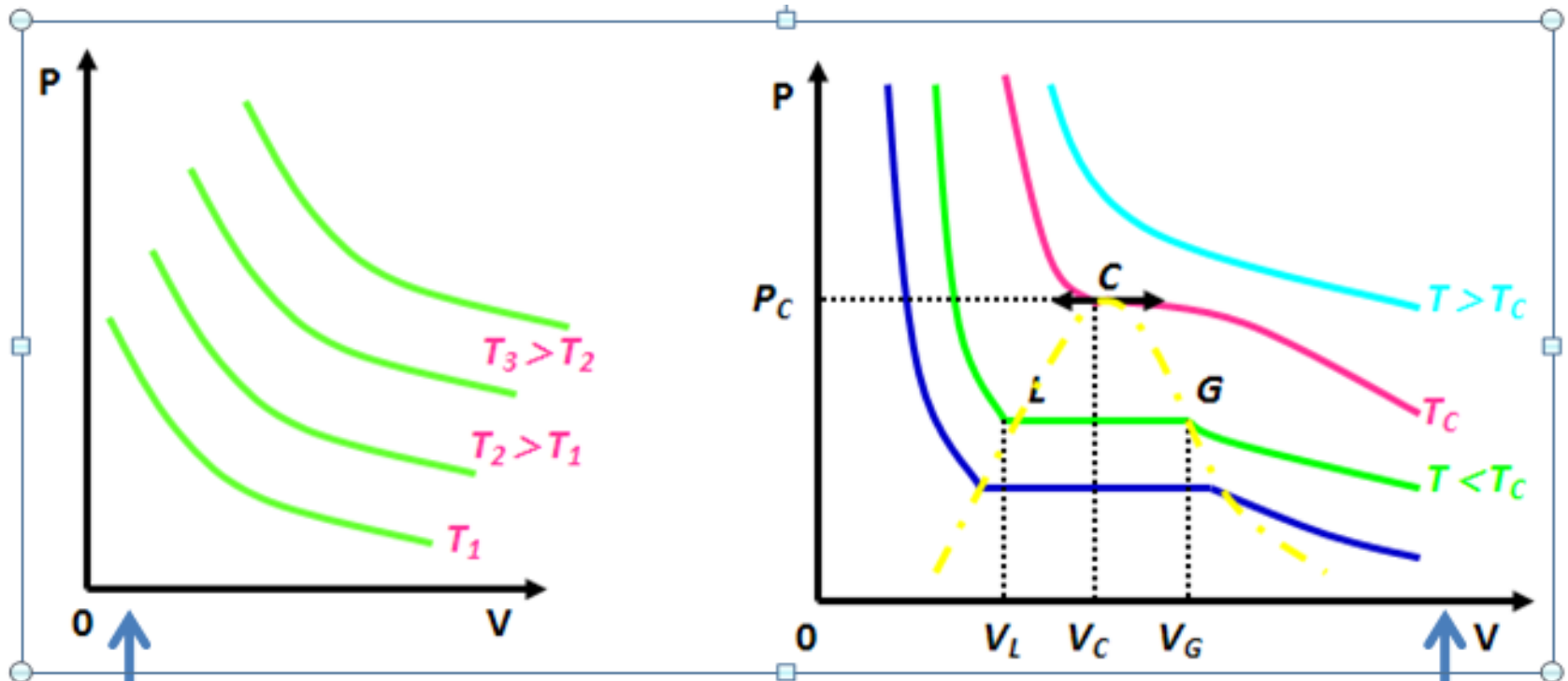
❖ Interactions nulles entre molécules \longrightarrow **Molécules \equiv points ponctuels**, donc volume nul (diamètre nul) \equiv **sans dimensions** ? ? ?

IV-1-b- Modèle du gaz réel :

- ❖ Existence des forces d'interaction entre les molécules du G.R, même faibles, **elles ne sont pas négligeables** \longrightarrow les **molécules** ont une **taille** donc un **volume**.
- ❖ Les gaz réels sont liquéfiables, ils possèdent une température critique T_c caractéristique de chaque gaz réel,
- ❖ Les gaz réels tendent vers le G.P. à faible pression.

IV-1- c- Etude expérimentale des gaz réels :

Les **G.R.** ont un comportement très différent de celui des **G.P.** Aux hautes pressions, la loi des **G.P.** ($PV = RT$) ne permet plus de décrire les **G.R.** D'où la nécessité **d'autres lois plus complexes** pour étudier les **G.R.** De plus le comportement des **G.R.** montre qu'il sont liquéfiables à une température inférieure à la température critique T_c .



Représentation dans le diagramme de Clapeyron (P,V) d'un:

Gaz parfait

Voir chap.I: §-I-6-j-: Isothermes d'Andrews

Gaz réel

IV-2- NOTION DE FUGACITE :

- L'écart à l'idéalité, par rapport au **gaz parfait (G.P)** peut être décrit en introduisant une nouvelle grandeur **f**, nommée la **fugacité**, fonction de la température T, de la pression P et de la composition.
- La fugacité est telle que le potentiel chimique du **gaz réel** s'exprime par la même expression que le gaz parfait en **remplaçant** simplement **pression** par **fugacité**.
- Pour un **gaz parfait pur**, on sait que (voir chap.III) :
$$\mu = \mu^\circ + RT \log \frac{P}{P_0} \quad (1)$$
- Pour un **gaz réel pur**, par analogie, on a:
$$\mu = \mu^\circ + RT \log \frac{f}{f_0} \quad (2)$$

(Avec: **f** et **f₀** et en **atm** , **μ** et **μ°** en **J/mole**).

En **différentiant par rapport P**, l'équations (2) peut s'écrire à, T donnée, sous la forme (**μ°** et **f₀** : indépendants de P):

$$(2) \Rightarrow d\mu = RT d \log f \Rightarrow RT d \log f = V dp \quad \text{or} \quad d\mu = dG \Rightarrow \Delta\mu = \Delta G$$

$$\text{d'où: } \Delta\mu_{1 \rightarrow 2} = \Delta G_{1 \rightarrow 2} = RT \int_{P_1}^{P_2} d \log f = \int_{P_1}^{P_2} V_{\text{réel}} dP$$

V_{réel} est tiré de l'équation d'état donnée du gaz réel

Définition: la fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait.

La fugacité est donc une grandeur équivalente à la pression corrigée par un coefficient exprimant l'écart par rapport aux gaz parfaits.

Remarques :

Tout gaz réel tend vers un gaz parfait quand sa pression tend vers 0 :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

L'état standard d'un gaz réel est exactement l'état du gaz parfait à la pression de $P = 1 \text{ atm}$ et $f = 1 \text{ atm}$.

IV-3-Définition du coefficient de fugacité, noté γ :

Dans le cas d'un **gaz parfait**, les deux relations précédentes doivent être équivalentes :

$$\mu - \mu^\circ = RT \log \frac{P}{P_0} = RT \log \frac{f}{f_0} \longrightarrow \frac{f}{P} = \frac{f_0}{P_0} = \text{constante}$$

Ce rapport constant est appelé par définition **coefficient de fugacité γ** :

$$\gamma = \frac{f}{P}$$

la signification physique de γ : il mesure donc, l'écart à la perfection entre G.P et G.R .

Définition du facteur de compression Z:

Ce facteur **Z** est comme le coefficient de fugacité, γ : il mesure aussi l'écart entre le G.R et le G.P. Il est défini par:

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

Remarques :

* $\gamma \longrightarrow 1$ (ou bien $Z \longrightarrow 1$), quand un **G.R** tend vers un **G.P** (c'est-à-dire quand: $P \longrightarrow 0$).

* $\gamma = 1$ (ou bien $Z = 1$) pour un **G.P**.

IV-4- Cas des mélanges gazeux réels (on imparfaits):

* Pour un mélange gazeux parfait (**G.P**), on a :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log P_i$$

* Pour un mélange gazeux imparfait (**G.R**), on a :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \log f_i \quad (2')$$

Pour le mélange de G.R, on définit une pression partielle de la même manière que dans le cas des G.P:

$$P_i = x_i P$$

Pour le constituant i dans le mélange, le coefficient de fugacité est donc :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i}$$

L'équation (1), devient alors:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log} P_i + RT \text{Log} \gamma_i$$

IV-5- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA FUGACITE :

Système d'étude: un G.R noté i dans un mélange de gaz réels, on sait que (voir: Chap.III: §-III-7-b- α -j-):

$$\left[\frac{\partial(\mu_{i/T})}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Relation de GIBBS-HELMOLTZ

Avec $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log} f_i$

On déduit que :
$$\left[\frac{\partial(\mu_{i/T}^\circ)}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} + R \left[\frac{\partial \text{Log} f_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

Or

$$\left[\frac{\partial(\mu_{i/T}^0)}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = -\frac{\bar{H}_i^0}{T^2}$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \text{Log} f_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}$$

Comme $f_i = \gamma_i P_i$ avec $P_i = \gamma_i P$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \text{Log} f_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = \left[\frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial T} \right]_{P, n_i, n_j} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}$$

V-6- INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA FUGACITE:

Système étude: **mélange** de **G.R.** On sait que (**voir: Chap.III: §-III-7-b- β-)** :

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right]_{T, n_i, n_j} = \bar{V}_i \quad \text{et} \quad d\mu_i = RT d\text{Log} f_i \Rightarrow \left(\frac{\partial \log f_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

Comme $f_i = \gamma_i P_i$ avec $P_i = x_i P$

$$\Rightarrow d\text{Log} f_i = d\text{Log} P + d\text{Log} x_i + d\text{Log} \gamma_i$$

A composition constante, $d\text{Log} x_i = 0$, donc :

$$\left(\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \left(\frac{\partial \text{Log} P}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}$$

A températures et compositions données , on a:

$$RT d \log \gamma_i = \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$RT \log \gamma_i = \int_{P^0}^P (\bar{V}_i - RT/P) dP \quad (3)$$

Connaissant γ_i , cette équation (3) permet de remonter au calcul de la fugacité f_i :

En effet: $\gamma_i = f_i/P$

$$RT \log f_i = \int_{P^0}^P (\bar{V}_i - RT/P) dP + RT \log P \quad (4)$$

\bar{V}_i peut être déterminé à partir l'équation donnée du G.R (exemple : l'équation de Van der Waals ou toute autre équation d'un G.R (voir ci-après)).

Remarque importante: toutes les relations établies pour le mélange, sont aussi valables pour un **constituant pur (seul)**, écrites avec ou sans l'indice i.

IV-6- EQUATIONS D'ETAT DES GAZ REELS :

IV-6- a- EXEMPLES D'EQUATIONS DES G.R.

IV-6- a- i- Equation de Van Der Waals (VDW): c'est l'équation la plus utilisée.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

Pour n moles de G.R.

Avec :

- ❖ **V** : volume géométrique de l'enceinte
- ❖ **a** et **b** des constantes positives caractéristiques de chaque G.R.
- ❖ **a** est lié aux interactions des molécules
- ❖ **a/V²** : pression interne
- ❖ **b** : covolume (volume propre des molécules) , car les molécules ne sont plus des points ponctuels.

Remarque sur l'équation de VDW

Si **a** \rightarrow 0 et **b** \rightarrow 0, on retrouve la loi de MARIOTE :
(**PV** \rightarrow **RT**) : c'est-à-dire que les molécules du G.P.
sont considérées comme des points ponctuels (sans dimension).

IV-6- a- j- Equation de CLAUSIUS :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)V = RT \quad \text{Pour une mole du G.R}$$

Ou : $PV = RT - \frac{a}{TV}$: Si **a** \rightarrow 0 et **PV** \rightarrow **RT** (loi de MARIOTE).

IV-6- a- k- Equation de BERTHELOT :

$$\left(P + \frac{a'}{TV^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{Pour une mole du G.R.}$$

Ou : $P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a'}{TV^2}$: Si **a'** \rightarrow 0 et **b** \rightarrow 0 : **PV** \rightarrow **RT** (loi de MARIOTE).

Remarques:

- il existe de nombreuses autres équations des G.R. :. voir TD-série III ...
- Les équations des G.R peuvent se transformer en équations réduites faisant intervenir les coordonnées du point critique C (**T_c**, **V_c**, **P_c**) (voir TD - Série III).

IV-7- DETERMINATION DE LA FUGACITE:

On peut procéder soit par la méthode de graphique soit par la méthode du calcul à partir des équations d'état, données des G.R. Dans ce §, on va utiliser la 2^{ème} méthode.

IV-7- a- Calcul simple à partir des équations d'état :

Le calcul est très simple si l'équation d'état d'un G.R. peut être mise sous la forme :

$$PV = RT (1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad \longrightarrow \quad (V - RT/P) = RT (B' + C'P + \dots)$$

En appliquant la relation (3), on calcule γ et par conséquent f , ou bien on peut calculer f directement de la relation (4).

IV-7- b- Calcul moins facile à partir des équations d'état :

Par exemple à partir de l'équation de Van der Waals pour 1 mole:

A une T donnée, on a : $d \log f = \frac{V}{RT} dP$

De la relation de V.D.W. on déduit que :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow dP = \left[-\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right] dV$$

En utilisant les approximations nécessaires, le calcul montre (**voir TD - série 3**):

$$\text{Log} \frac{f}{f_0} = -\text{Log}(V - b) + \log \frac{RT}{P^0} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{RTV}$$

Comme $f^0 = P^0 \implies \text{Log} f = \text{Log} \frac{RT}{V - b} + \frac{b}{V - b} - \frac{2a}{RTV}$

En conséquence, on peut **calculer** à toute température **T** la fugacité **f** d'un gaz réel, qui obéit à **l'équation de Van Der Waals**.

IV-7- c-Remarque: on peut déterminer aussi la fugacité par la méthode graphique.

IV-8- FUGACITE & LOI D'ACTION DE MASSE:

Soit une réaction chimique, constituée par des gaz réels:



On a, pour un constituant **i** dans le mélange:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{Log} f_i$$

Définition de K_f

- On définit K_f : **constante d'équilibre** rapportée à la **fugacité f** , telle que :

$$K_f = \frac{f_1^{\gamma_1} \cdot f_2^{\gamma_2} \dots}{f_1^{\gamma_1} \cdot f_2^{\gamma_2} \dots} = \frac{P_1^{\gamma_1} \cdot P_2^{\gamma_2} \dots}{P_1^{\gamma_1} \cdot P_2^{\gamma_2} \dots} \cdot \frac{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2} \dots}{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2} \dots}$$

loi d'actions de masse relative à la fugacité f :

Cette loi s'écrit alors:

$$\Delta G^0 = -RT \log K_f = -RT \log K_p \cdot \frac{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2} \dots}{\gamma_1^{\gamma_1} \cdot \gamma_2^{\gamma_2} \dots}$$

Remarque: si les coefficients de fugacité: $\gamma_i = 1$, on retrouve les formules usuelles des G.P.

Chapitre V

ETUDE DES SOLUTIONS IDEALES BINAIRES EQUILIBRE: liq-----vap DES SYSTEMES BINAIRES

V-1- INTRODUCTIONS AUX DIFFERENTS MODELES DES SOLUTIONS:

V-1-a- Modèle des solutions idéales:

Système d'étude: système binaire de deux constituants : $1 + 2 \equiv$ solution quelconque. Dans ce système, il y a donc 3 modes d'interactions entre des molécules:



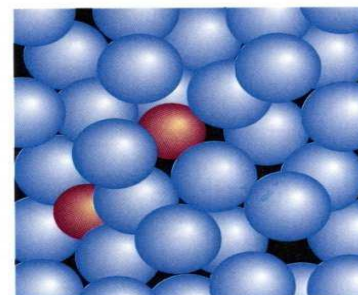
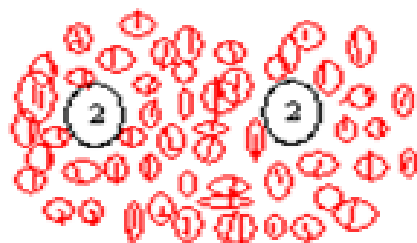
Solvant soluté solvant-soluté

Si $1-1 \equiv 2-2 \Rightarrow 1-2$ sera équivalente à ces 2 modes d'interactions ($1-1 \equiv 2-2 \equiv 1-2$): dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine.

Exemple: solution binaire formée par **Benzène + toluène**: ce mélange forme une **solution idéale** car la molécule du benzène à une **structure similaire** à celle du toluène

V-1-b- Modèles des solutions diluées:

Pour ces solutions à forte dilution du soluté **2** dans le solvant **1**, les interactions **2-2** sont **supprimées** du fait de l'éloignement entre ces molécules **2** (elles ne se voient pas entre elles : effet d'écran, donc pas d'interaction) : voir modèle ci-dessous:



Bleu: solvant
Rouge: soluté

Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées : lorsque $x_2 \rightarrow 0$ et $x_1 \rightarrow 1$: les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant \rightarrow la solution se comporte une solution idéales.

Remarques :

Si les interactions **1-1** \neq **2-2** (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué : **cas des solutions réelles** (voir chapitre VI)

V-2– DÉFINITIONS DES SOLUTIONS IDÉALES :

- On appelle solution idéale, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des G.P, en remplaçant P_i par $x_i^{\text{liq (ou sol)}}$, qui sera notée par x_i donc:

$$d\mu_i = RT d\text{Log } x_i \text{ ou bien } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{Log } x_i$$

Avec:

- x_i : fraction molaire de i dans la solution idéale, liquide ou solide.
- μ_i° : peut dépendre de T et de P, mais, indépendant de x_i .

Remarque: parmi les solutions idéales, on distingue :

- i-solutions parfaites:**

Elle se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration : les lois des solutions idéales étant vérifiée pour toutes les valeurs de x_i .

- j-Solutions diluées ou très diluées:**

Toutes les solutions tendent à devenir idéales à hautes dilutions, mais la loi des solutions idéale cesse d'être vérifiée si la concentration des solutés n'est plus assez petite.

V-3-Comparaison et analogie entre les gaz et les solutions:

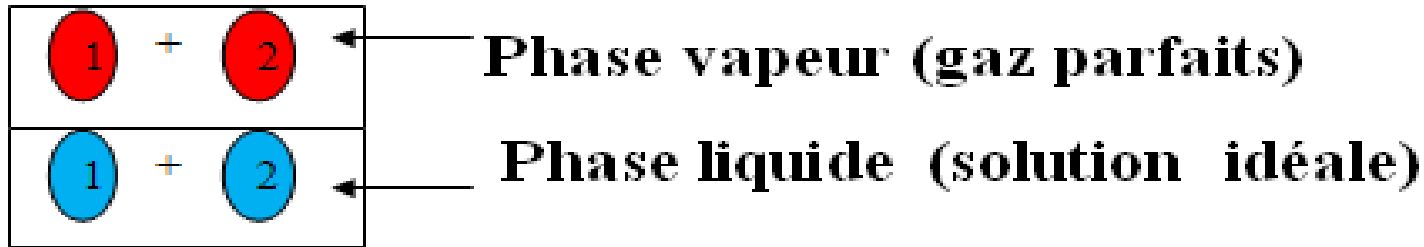
Ci-dessous le tableau récapitulatif avec le paramètre Z_i selon le système d'étude:

Gaz	Solution
<p>Mélange de G.P (P_i) \equiv</p> $d\mu_i = RTd\text{Log}P_i \left(\text{ou } \mu_i = \mu_i^0 + RT\text{Log} \frac{P_i}{P_i^0} \right)$	<p>Solutions idéales (x_i) (x_i^{liq} (ou sol))</p> $d\mu_i = RTd\text{Log } x_i$
<p>Mélange de G.R (f_i) \equiv</p> $d\mu_i = RTd\text{Log}f_i$ <p>Avec: $f_i = \gamma_i P_i$</p>	<p>Solutions réelles (a_i)</p> $d\mu_i = RT\text{Log}a_i^*$ <p>Avec: $a_i = \gamma_i x_i$</p> <p>a_i est appelée par définition activité du constituant i</p> <p>Par définition γ_i est appelé coefficient d'activité et x_i fraction molaire du constituant i (voir chapitre VI) *</p>

- **V-4- ETUDE DE L'EQUILIBRE liq----vap: LOI DE RAOULT:**

V-4-a-Système d'étude: Equilibre liq-----vap d'un système binaire:

Soit une solution idéale (système binaire de deux constituants 1 et 2) en équilibre avec sa phase vapeur contenant ces mêmes constituants.



V-4-b- Loi de RAOULT:

Expérimentalement RAOULT a observé dans ce système d'étude, une relation entre la **pression partielle** du gaz P_i et sa fraction molaire x_i dans le liquide, tel que :

$$P_i = x_i^{\text{liq}} P_i^0$$

Cette loi est appelée loi de RAOULT

Avec:

P_i : pression partielle ou pression de vapeur saturante ou tension de vapeur d'un **constituant i** dans un **mélange gazeux**

P_i^0 : pression de vapeur saturante ou tension de vapeur saturante de **i pur**

V-4-b- Expression du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal -

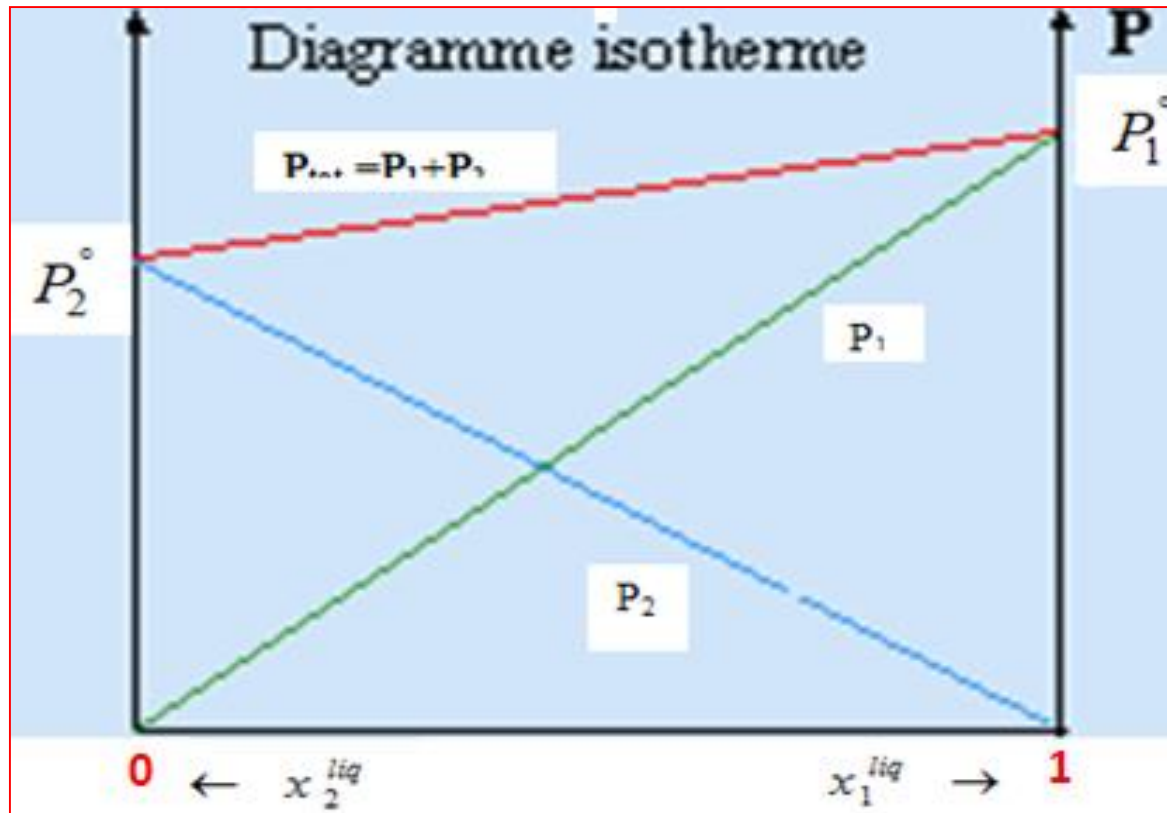
Démonstration de la loi de RAOULT (cours enseigné):

Remarque: Exemple d'un modèle de mélange pour un système binaire: **application** de la loi de RAOULT et la loi de DALTON (cours enseigné):

V-5- Diagrammes de phases des systèmes binaires:

V-5-a- Représentation graphique de la loi de RAOULT à T constante:

Pour un système binaire idéal (1 et 2), le tracé de P_1 et celui de P_2 est obtenu par la loi de RAOULT: établir les équations de pour tracer P_1 , P_2 et P_{tot} ??

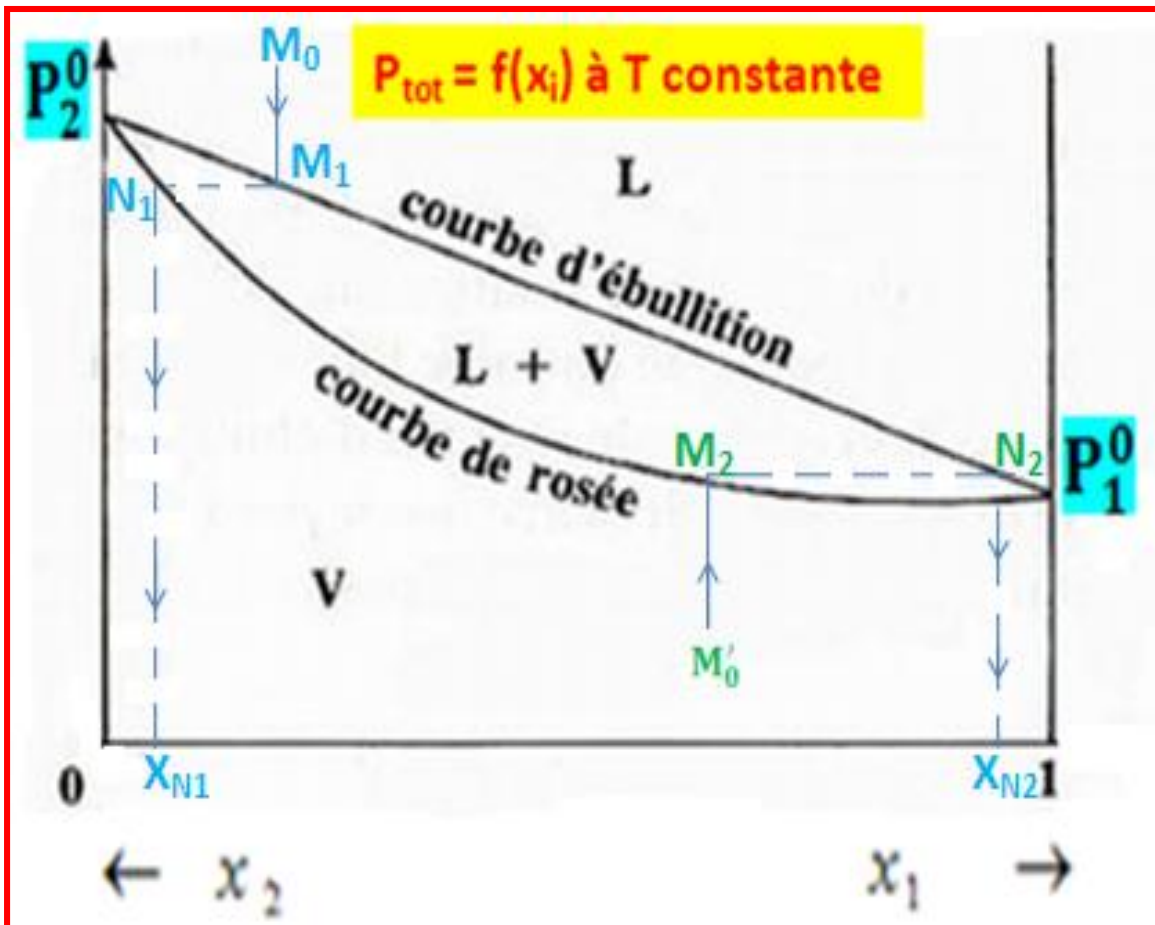


(cours enseigné)

V-5-b- Construction du diagramme binaire idéal et isotherme:

Etablir l'équation de **la courbe d'ébullition**: $P_{\text{tot}} = f(x_{i, \text{liq}})$ et l'équation de **la courbe de Rosée**: $P_{\text{tot}} = f(x_{i, \text{vap}})$ pour tracer le diagramme binaire ci-dessous ??
(cours enseigné)

V-5-c- Tracé du diagramme binaire idéal et isotherme:



- Les trois domaines (L, L+V et V) contiennent chacun les deux constituants 1 et 2

- La courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide: $x_{i, \text{liq}} = f(P)$

- La courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur: $x_{i, \text{vap}} = f(P)$

Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée:

i-Si on part du point M_0 , en diminuant la pression de manière isotherme, pour un mélange liquide binaire (1) et (2), il y aura début d'ébullition du mélange liquide binaire au point M_1 . Les vapeurs obtenues ont la composition donnée par N_1 , soit x_{N1}

j- Si on part du point M'_0 , en augmentant la pression de manière, pour un mélange gazeux (1) et (2), il apparaît une 1^{ère} goutte de liquide au point M_2 . Cette goutte de liquide aura la composition donnée par N_2 appartenant à la courbe d'ébullition, soit x_{N2} .

N.B: d'après ce diagramme, le constituant le plus volatile est (2) car il a, à l'état pur, la tension de vapeur saturante la plus élevée : $P_2^\circ > P_1^\circ$: le mélange gazeux est plus riche en constituant (2) le plus volatile. Le mélange liquide est plus riche en (1) moins volatile.

V-5-d- Construction du diagramme binaire idéal et isobare:

Ce diagramme isobare sera sous forme de fuseau. Pour le tracer il faut trouver les 2 équations correspondantes à la courbes d'ébullition et la courbe de Rosée:

On a un équilibre liquide----vapeur, donc:

$$\mu_{1,liq} = \mu_{1,vap} \Rightarrow \mu_{1,liq}^\circ + RT \log x_{1,liq} = \mu_{1,vap}^\circ + RT \log x_{1,vap} \quad (\text{ici: } P^\circ = 1 \text{ atm})$$

$$\mu_{2,liq} = \mu_{2,vap} \Rightarrow \mu_{2,liq}^\circ + RT \log x_{2,liq} = \mu_{2,vap}^\circ + RT \log x_{2,vap}$$

Sachant que: $x_{1,liq} + x_{2,liq} = 1$ et $x_{1,vap} + x_{2,vap} = 1$

On déduit ainsi les deux équations qui permettront de tracer ce diagramme isobare (voir le cas particulier de l'ébullioscopie en chapitre IX).

V-6- Grandeurs thermodynamiques de mélanges des solutions idéales:

On rappelle que la grandeur thermodynamique de mélange en solution idéale, ΔY_M notée aussi ΔY (avec: $Y = J$) (*voir: Chap.II: §-II-3-d-*) est définie par la différence :

$$\overline{\Delta y_i} = \overline{y}(i \text{ en solution idéal}) - y^0(i \text{ pur})$$

En appliquant cette relation pour un système binaire du mélange, on obtient Δy :



$$\begin{aligned}\Delta y &= x_1 (\overline{y_1} - y_1^0) + x_2 (\overline{y_2} - y_2^0) \\ \Delta y &= x_1 \overline{\Delta y_1} + x_2 \overline{\Delta y_2}\end{aligned}$$

Applications :

V-6-i- Enthalpie libre de mélange :

$$\begin{aligned}\Delta G &= x_1 (\mu_1 - \mu_1^0) + x_2 (\mu_2 - \mu_2^0) \\ \text{or } \mu_i &= \mu_i^0 + RT \text{Log} x_i \quad (i=1,2) \\ \Rightarrow \Delta G &= RT(x_1 \text{Log} x_1 + x_2 \text{Log} x_2) < 0\end{aligned}$$

Cas général: mélange de plusieurs constituants :

$$\Rightarrow \Delta G = RT \sum x_i \text{Log} x_i < 0$$

V-6-j- Entropie de mélange :

On sait que : $dG = VdP - SdT$

$$\begin{aligned}\Rightarrow S &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -R \text{Log} x_i \\ \Rightarrow \Delta S &= -R(x_1 \text{Log} x_1 + x_2 \text{Log} x_2) > 0\end{aligned}$$

Cas général: mélange de plusieurs constituants :

$$\Rightarrow \Delta S = -R \sum x_i \text{Log} x_i > 0$$

V-6-k- Enthalpie de mélange :

On sait que : $\Delta H_{\text{mél.}} = \Delta G_{\text{mél.}} + T\Delta S_{\text{mél.}} \Rightarrow \Delta H_{\text{mél.}} = 0$

N.B: on peut aussi utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz

V-6-l- Volume de mélange :

On sait que : $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \bar{V}_i$ Or $\mu_i = \mu_i^0 + RT \log x_i$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} + RT \underbrace{\frac{\log x_i}{\partial P}}$$

$= 0$ (car x_i est indépendant de P)

$$\Rightarrow \bar{V}_i = V_i \Rightarrow \Delta V_i = \bar{V}_i - V_i = 0 \quad \text{d'où : } (\Delta V_{\text{mél}} = 0)$$

V-6-m- Conclusion:

En s'appuyant sur les paramètres thermodynamiques établis ci-dessus, que peut-on conclure **sur le mélange des solutions idéales ?** (cours enseigné).

Chapitre VI:

SOLUTIONS RÉELLES & NOTION D'ACTIVITÉ

VI-1-Déviaton par rapport à l'idéalité:

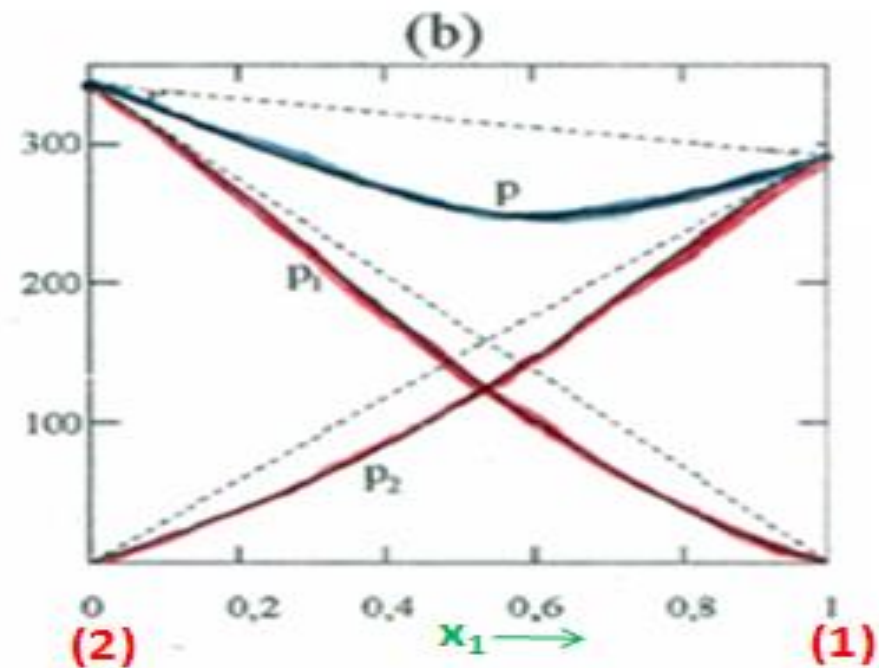
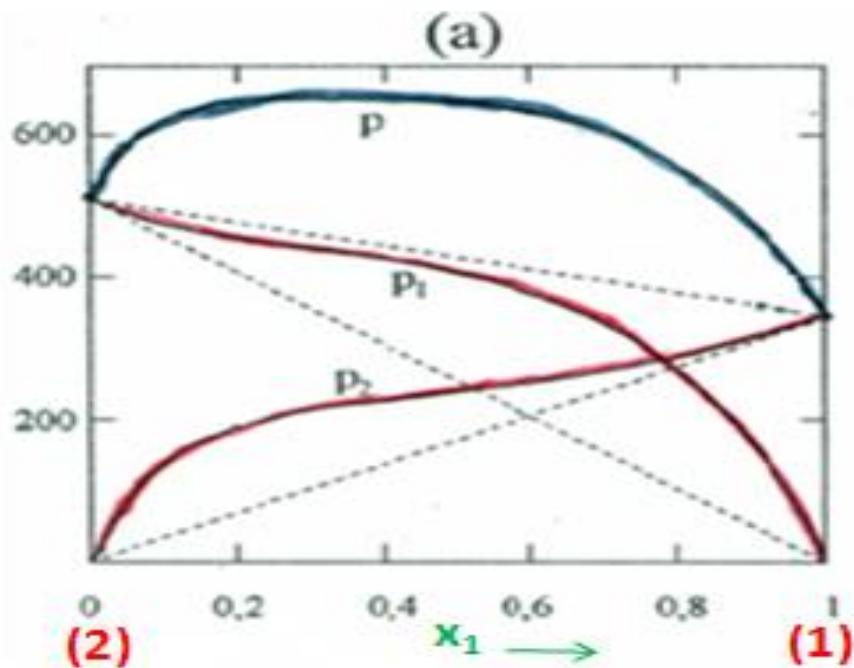
Système d'étude: Equilibre: $liq \leftrightarrow vap$ d'un système binaire: (1+2): dans ce cas les interactions intramoléculaires dans une solution réelle, 1-1 et 2-2 sont très différentes, donc : $1-1 \neq 2-2 \neq 1-2$.

En conséquence, la loi de RAOULT n'est plus vérifiée et la déviation par rapport à l'idéalité (écart à l'idéalité) apparaît (cours enseigné): :

Dans les deux cas, il y a aura donc déviation par rapport aux droites données par la loi de RAOULT ($P_i = x_i^{liq} P_i^\circ$) appliquée au mélange idéal.

En résumé:

$P_{(mél.réel)} < P_{(idéal\ de\ RAOULT)}$: la <u>déviaton</u> est dite <u>négative</u>	} voir Diagrammes isothermes ci-après
$P_{(mél.réel)} > P_{(idéal\ de\ RAOULT)}$: la <u>déviaton</u> est dite <u>positive</u>	



-----Si la solution était idéale: loi de RAOULT: ($P_i = x_i^{liq} P_i^\circ$)

Solution réelle: courbes de P_1 , P_2 (courbe rouge) et $P = P_1 + P_2$ (courbe bleue)

(a): **déviati**on positive, par rapport à l'idéalité,

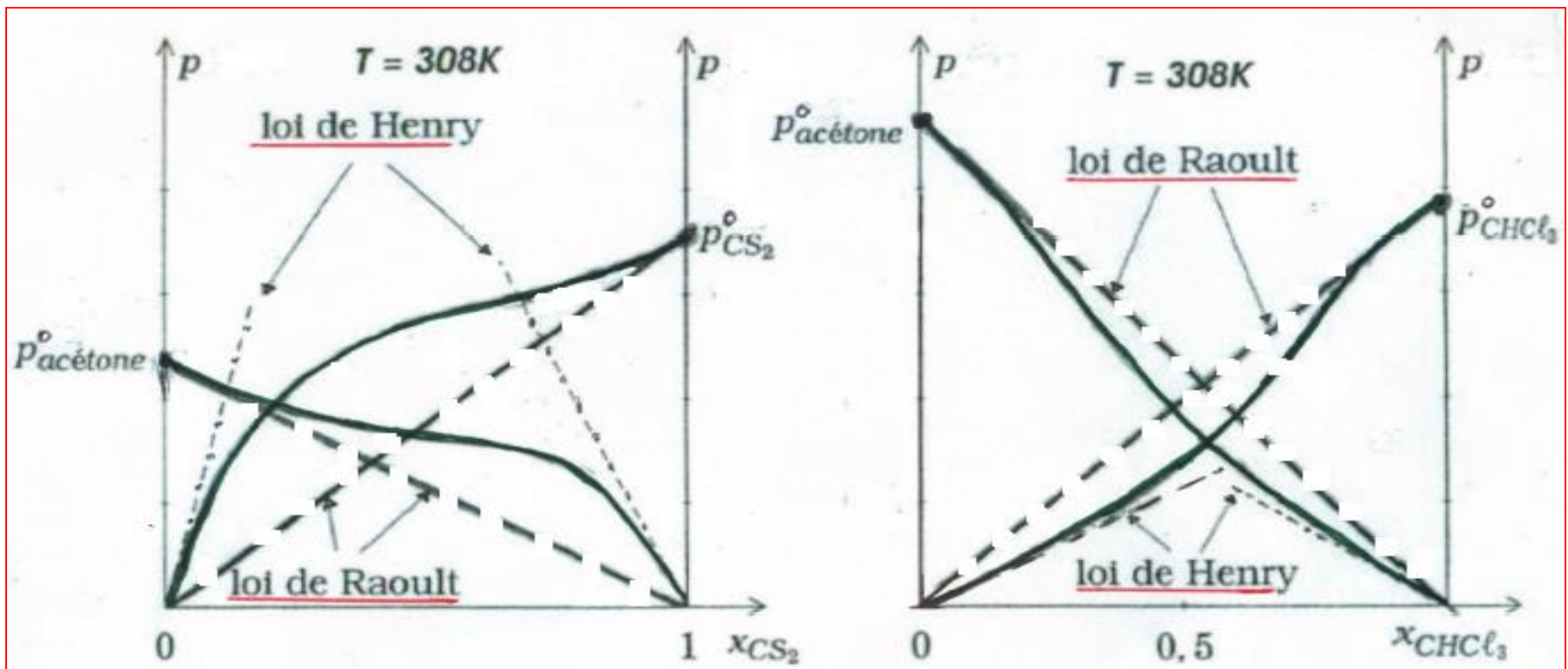
(b): **déviati**on négative, par rapport à l'idéalité.

VI-2- Loi des solutions diluées:

VI-2- a- Loi de HENRY pour le soluté en solutions diluées:

Lorsque la fraction molaire x_i d'un constituant i (soluté) tend vers 0, le rapport P_i/x_i tend vers une **limite finie constante** non nulle. Cette constante noté k_i est appelée **constante de HENRY**. Elle dépend de la température, et homogène à une pression. Donc, pour $x_i \ll 1$ (ou $x_i \rightarrow 0$), on trouve la loi de linéaire:

$$P_i = k_i x_i^{liq} \text{ avec } x_i \rightarrow 0 : \text{Loi de HENRY}$$



Déviations positive

$$(P_{\text{sol.réel}} > P_{\text{sol.idéale}} = x_i^{\text{liq}} P_i^0)$$

Déviations négative

$$(P_{\text{sol.réel}} < P_{\text{sol.idéale}} = x_i^{\text{liq}} P_i^0)$$

Remarque :

* k_i peut être déterminée **graphiquement** (cours enseigné): c'est le coefficient de déviation de la tangente à la courbe $P_i = f(x_i^{\text{liq}})$. Par extrapolation à $x_i^{\text{liq}} = 1$ de cette tangente, on peut aussi déterminer k sur l'axe des pressions.

* si $k_i > P_i^0$: **déviations positive**,

* si $k_i < P_i^0$: déviations négative.

* si $k_i = P_i^0$: **pour une solutions idéale**

VI-3- Activité (a_i) des constituants i pour les solution réelles-coefficient d'activité (γ_i)

VI-3-a-Etude pour le constituant i au voisinage de $x_{i,liq} = 1$

VI-3-a- i- Définition de l'activité à partir du potentiel chimique:

La méthode proposée par LEWIS sur le calcul des activités (a_i) pour les solutions réelles est calquée sur celle indiquée à propos de la fugacité (f_i) pour les gaz réels:

Donc: $d\mu_i = RT \text{Log} a_i$ *

D'où:

$$\mu_{i,liq} = \mu_{liq}^{\circ} + RT \text{Ln} a_i$$

Par définition: $a_i = \gamma_i x_i$

Avec: γ_i : coefficient d'activité et x_i : fraction molaire

En intégrant l'équation (*), on obtient :

$$\int_{\mu_{i(i \text{ pur})}^0}^{\mu_i} d\mu_i = RT \int_{a_{i=1(i \text{ pur})}}^{a_i} \text{Log} a_i \Rightarrow \mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \text{Log} x_i + RT \text{Log} \gamma_i$$

* $RT \text{Log} \gamma_i$: mesure l'écart du potentiel chimique entre la solution idéale et la solution réelle.

* Pour une solution idéale : $\gamma_i = 1$

VI-3-b-j- Définition de l'activité à partir des pressions de vapeur:

Système d'étude: équilibre: liq \leftrightarrow vap $\longrightarrow \mu_i(\text{vap}) = \mu_i(\text{liq})$

D'où: $\mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \text{Log} P_i = \mu_i^{\circ}(\text{liq}) + RT \text{Log} a_i$

Si le constituant i était seul: $\longrightarrow \mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \text{Log} P_i^{\circ} = \mu_i^{\circ}(\text{liq}) + RT \text{Log} 1$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{\circ}}$$

Cette équation permet de calculer par des mesure de pression, l'activité et le coefficient d'activité. puisque (voir cour enseigné)

VI-3-a-k- Etat de référence lorsque $x_{i,liq} \rightarrow 1$

Si $x_i \rightarrow 1$, le constituant joue le rôle de solvant et suit la loi de RAOULT $\rightarrow a_i \rightarrow x_i$ et $\gamma_i \rightarrow 1$

En conclusion: $\mu_{i,liq} = \mu_i^0(liq) + RT \log a_i$

Pour i solvant pur pris comme état standard de référence: $x_{i,liq} \rightarrow 1$

VI-2-b- Etude pour le soluté i en solution diluée (quand $x_i \rightarrow 0$):

Système d'étude: Equilibre: liq \leftrightarrow vap:

Conditions d'équilibre :

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$$

$$\mu_i^{0,liq} + RT \log a_i = \mu_i^{0,vap} + RT \log \frac{P_i}{P^0}, (P^0 = 1 \text{ atm})$$

Pour le soluté, on applique la loi de HENRY: $P_i = x_i^{liq} k_i$:

$$\Rightarrow \mu_i^{vap} = \mu_i^{0,vap} + RT \log k_i x_i^{liq} = \mu_i^{0,vap} + RT \log k_i + RT \log x_i^{liq}$$

On pose: $\mu_i^ = \mu_i^{0,vap} + RT \log k_i$ d'où: $\mu_i^{vap} = \mu_i^* + RT \log x_i^{liq}$

Pour le soluté i, on a donc:

*l'activité $a_i = \gamma_i x_i^{liq}$ avec $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$

pour un état infiniment dilué : $a_i = x_i^{liq}$

$$\Rightarrow a_i = \frac{P_i}{k_i}$$

Avec état de référence: solution infiniment diluée

Cette relation permet de calculer a_i et γ_i à partir k_i

VI-2-b- Conclusion:

Dans un mélange réel, le solvant vérifie la loi de RAOULT, alors que le soluté vérifie la de HENRY

VI-4- Application de la relation de GIBBS-DUHEM aux activités et aux coefficients d'activité:

On sait que:

$$\text{Or } d\mu_i = RT \text{Log} a_i$$

$$\Rightarrow \sum x_i d \text{Log} a_i = 0 \text{ (relation de G.D relative aux activités)}$$

Comme $a_i = \gamma_i x_i$, on montre facilement la relation entre γ_1 et γ_2 :

$$\sum x_i d \text{Log} \gamma_i = 0$$

C'est la relation de G.D. relative aux coefficients d'activité à T et P données.

Exemple: cas d'un mélange binaire (1) + (2): on montre aisément que:

$$x_1 d \text{Log} \gamma_1 + x_2 d \text{Log} \gamma_2 = 0$$

Si (2): soluté: $x_2 \rightarrow 0$ donc: $\gamma_1 \rightarrow 1$: Liquide (1) pur

En intégrant la relation de G-D entre $x_{2(\text{réf})}$ et x_2 on obtient:

$$\text{Log} \frac{\gamma_2}{\gamma_{2(\text{réf})}} = - \int_{x_{2(\text{réf})}}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log} \gamma_1$$

i- Si on prend $x_{2(\text{réf})} = 1$
(Etat de référence: solvant pur, on a:

$$\text{Log} \gamma_2 = - \int_{x_{2(\text{réf})}=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log} \gamma_1$$

j- Si on prend $x_{2(\text{réf})} = 0$ (Etat de référence: soluté (solution diluée), on a:

$$\text{Log} \gamma_2' = - \int_{x_{2(\text{réf})}=0}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log} \gamma_1$$

V-5- Influence de la pression sur l'activité et les coefficient d'activité :

On sait que:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \text{Log} a_i \Rightarrow \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} + RT \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P}$$
$$\text{ou } \bar{V}_i = V_i^0 + RT \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P} = \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} = \frac{\Delta V}{RT} \quad \text{avec} \quad \Delta V = \bar{V}_i - V_i^0$$

Or : $a_i = \gamma_i x_i$ et comme x_i est indépendante de P:



$$\frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial P} = \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P} = \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} = \frac{\Delta V}{RT}$$

V-6- Influence de la température sur l'activité et les coefficient d'activité :

On sait que:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \text{Log} a_i \Rightarrow \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial T} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial T} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad \text{avec} \quad \Delta H_i = \bar{H}_i - H_i^0$$

Or: $a_i = \gamma_i x_i$ et puisque x_i est indépendante de T, d'où:

$$\frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial T} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2}$$

V-7- utilisations d'autres échelles de concentrations:

A la place de la fraction molaire x_i , on peut utiliser la molalité (m_s), molarité (C_s),

i-Molalité: m_s : Soit n_s le nombre de moles de soluté et n_0 le nombre de moles de solvant., on a :

$$x_s = \frac{n_s}{n_0 + n_s} \quad (\text{systeme.binaire})$$

Pour une solution diluée:

$$\Rightarrow n_0 \gg n_s \Rightarrow x_s = \frac{n_s}{n_0}$$

j- Relation entre la molalité: m_s

et la fraction molaire: x_s :

Si on prend $m_0 = 1000$ g de solvant:

$$\Rightarrow x_s = \frac{m_s}{n_0} \text{ (pour une sol. diluée)}$$

Or: $n_0 = \frac{m_0}{M_0} = \frac{1000}{M_0}$



$$m_s = \frac{1000}{M_0} x_s$$

k-Molarité : C_s :

C'est le nombre de moles de soluté contenues dans **1 litre** de solvant ($C_s = f(T)$).

l- Passage de m_s à C_s :

On montre que:

$$m_s = \frac{1000}{1000d - M_s C_s} C_s$$

Avec: **d**: densité de la solution

Remarques:

* Aux faibles concentrations (sol. diluées): $C_s \rightarrow 0$:
on néglige $M_s C_s$ devant **1000 d**:

$$\Rightarrow m_s = \frac{C_s}{d}$$

* Si le **solvant** est l'**eau** et $C_s \rightarrow 0 \Rightarrow m_s = C_s$ car $d_{H_2O} = 1$

* En introduisant m_s et C_s dans l'expression du potentiel chimique des solutions diluées, on définit les coefficients d'activité $\gamma_{i,m}$ et $\gamma_{i,c}$ avec :

$$\gamma_{i,m} = \frac{a_i}{m_i} \text{ et } \gamma_{i,c} = \frac{a_i}{C_i} \text{ (par analogie à : } \gamma_{i,x} = \frac{a_i}{x_i} \text{)}$$

D'où l'expression du pot. Chimique: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log \gamma_i m_i$ ou $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \log \gamma_i C_i$

V-8-Grandeurs d'excès des solutions réelles:

Soit une grandeur thermodynamique Y , la grandeur de mélange réel est définie par la différence $\Delta Y_{\text{réel}}$ entre la valeur de Y en solution réelle et à l'état pur:

$$\Delta Y_{\text{réel}} = \bar{Y}(i: \text{solution réelle}) - Y^0(i \text{ pur})$$

Si la solution est idéale, la grandeur de mélange devient :

$$\Delta Y_{\text{ideal}} = \bar{Y}(i: \text{solution idéale}) - Y^0(i \text{ pur})$$

Définition: la différence entre ces deux grandeurs de mélange, s'appelle grandeur thermodynamique d'excès :

$$\Delta Y_{\text{excés}} = \Delta Y_{\text{réel}} - \Delta Y_{\text{ideal}}$$

Applications:

i-Enthalpie libre d'excès :

Système binaire $\Rightarrow \Delta G_{\text{excé}} = RT(x_1 \text{Log} \gamma_1 + x_2 \text{Log} \gamma_2)$

Cas général $\Rightarrow \Delta G_{\text{excé}} = RT \sum x_i \text{Log} \gamma_i$

j- Enthalpie d'excès :

A partir de la relation de G.H :
$$\Delta H_{\text{excès}} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{\text{excès}}}{T} \right)$$

On déduit :

Système binaire :
$$\Delta H_{\text{excès}} = -RT^2 \left[x_1 \frac{d \log \gamma_1}{dT} + x_2 \frac{d \log \gamma_2}{dT} \right]$$

Cas général :
$$\Delta H_{\text{excès}} = -RT^2 \sum x_i \frac{d \log \gamma_i}{dT}$$

k- Entropie d'excès:

A partir de: $\Delta G_{\text{excès}} = \Delta H_{\text{excès}} - T \Delta S_{\text{excès}}$, déduire l'expression de $\Delta S_{\text{excès}}$

Remarque :

Les **résultats** trouvés par l'expression du potentiel chimique des **solutions liquides idéales et réelles** sont aussi valables pour les **solutions solides idéales et réelles**.

On peut déduire aussi, les autres grandeurs d'excès:

- $\bar{V}_i^E = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial P} \right)_{T, z}$, volume molaire partiel d'excès,
- $\bar{U}_i^E = \bar{H}_i^E - P \cdot \bar{V}_i^E$, énergie interne molaire partielle d'excès,
- $\bar{F}_i^E = \bar{G}_i^E - P \cdot \bar{V}_i^E$, énergie libre molaire partielle d'excès.

Chapitre VII: PROPRIETES COLLIGATIVES

(Application aux solutions diluées idéales)

A.BOUHAOUSS: FS-UM5R

INTRODUCTION:

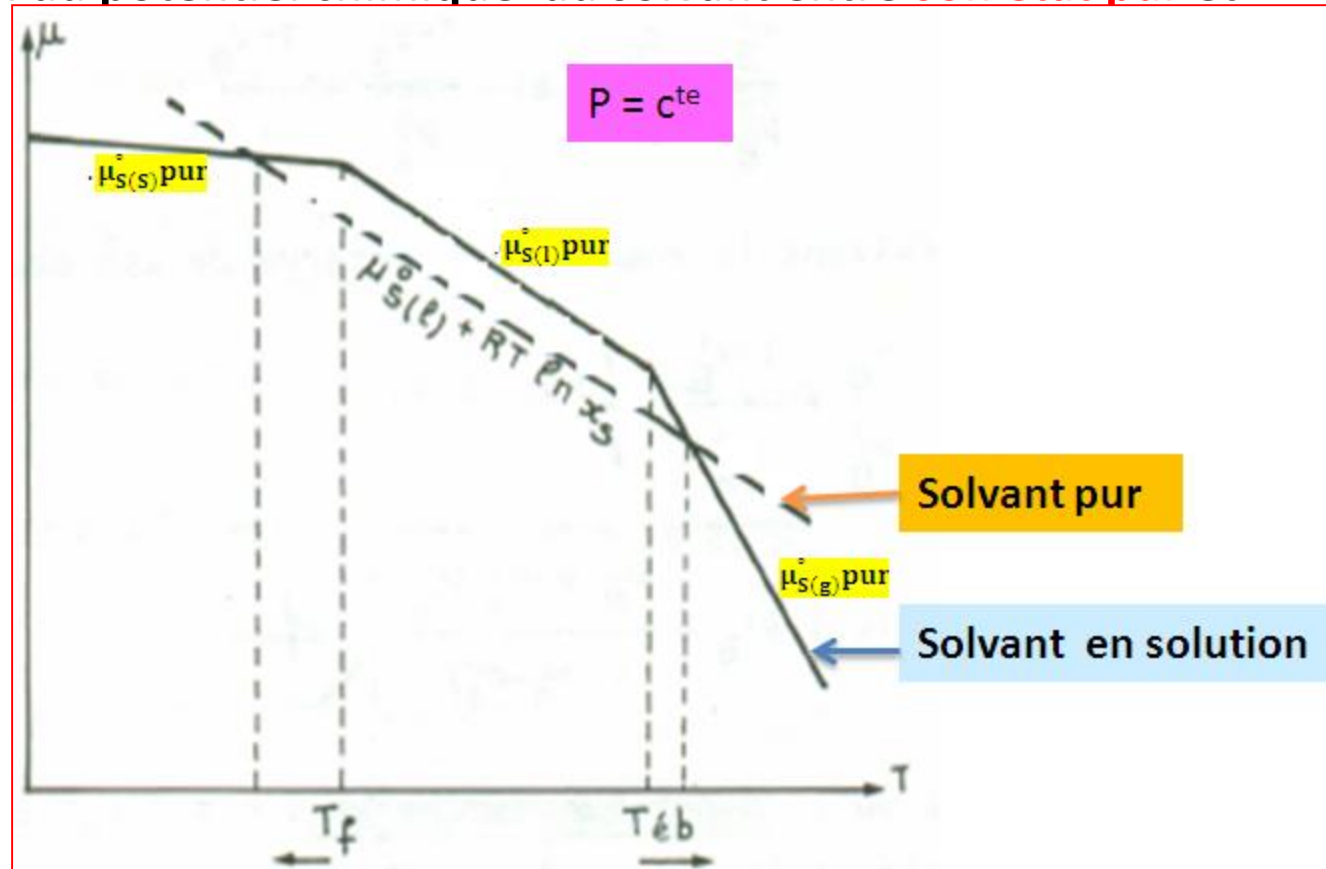
Si on a une solution de **soluté B** dans le **solvant S**, il faut ajouter au potentiel chimique $\mu_{S,liq}^*$ du **solvant A pur**, la quantité: $RT \text{ Log } x_{S,liq} = RT \text{ Log } (1 - x_{B,liq})$.
Le potentiel chimique du **solvant S** en solution devient alors:

$$\mu_{S,liq} = \mu_{S,liq}^* + RT \text{ Log } x_{S,liq} = \mu_{S,liq}^* + RT \text{ Log } (1 - x_{B,liq}).$$

Il y aura donc diminution du potentiel chimique du solvant entre **son état pur** et en **solution**

(diagramme ci-dessous), ce qui entraîne:

- * un abaissement de sa température de fusion (voir ci-après la cryoscopie),
- * une élévation de sa température d'ébullition (voir ci-après l'ébullioscopie).



VII-1- Propriétés colligatives et masses moléculaires: moléculaires:

Les propriétés colligatives sont surtout utilisées pour la mesure de masses moléculaires de solutés.

Notation: 1: solvant, et, 2: soluté.

Une propriété physique est dite colligative si sa mesure en solution diluée est proportionnelle à la fraction molaire x_2 du soluté, avec une constante de proportionnalité k indépendante de la nature du soluté: $Y = k.x_2$

On montre aisément que:

$$M_2 = \frac{k.M_1}{w_1} \cdot \frac{w_2}{Y}$$

Avec:

- M_2 : masse molaire du soluté,
- M_1 : masse molaire du solvant,
- k : constante indépendante du soluté,
- w_1 : masse utilisée du solvant,
- w_2 : masse utilisée du soluté,
- Y : propriété colligative.

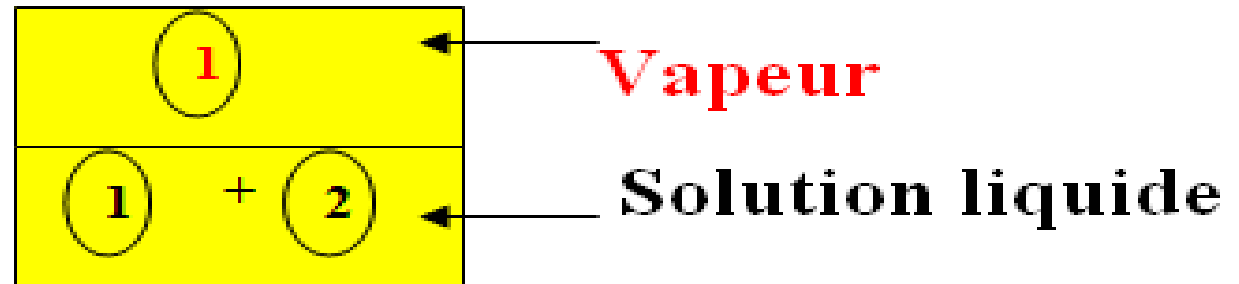
Deux hypothèses formulées: Le soluté non volatile & il n'est pas soluble dans le solvant solide

VII-2- Loi de la tonométrie: abaissement de la tension de vapeur de solvant:

La tonométrie concerne l'équilibre solution-vapeur à T constante:

Système d'étude \equiv système binaire (1 : solvant, 2 : soluté)

On suppose que la **solution est diluée** et que le **soluté est non volatil**.



On a donc $P_{\text{tot}} = P_1 = x_1 P_1^0$ (loi de Raoult), |
(car: $P_2 = 0$: soluté non volatil)

$$\text{Or } x_1 = 1 - x_2$$

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} * , \quad \text{avec } \Delta P = P_1^0 - P_1$$

On constate que $\Delta P = P_1^0 - P_1 > 0 \Rightarrow P_1 < P_1^0$

Donc, d'après l'équation * l'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant est égal à la fraction molaire x_2^{liq} du soluté non volatil.

Remarque: utilisation de la molalité m_2 :

Comme: $x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2$ (voir chapitre précédent)

$$\Rightarrow \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{p_1^0} = \frac{M_1}{1000} m_2$$

Application:

Connaissant l'abaissement de la tension de vapeur du solvant, on calcule la molalité m_2 et par suite la masse molaire M_2 du soluté, puisque : $m_2 = \frac{W_2}{M_2}$

W_2 : masse du soluté pour 1000 g de solvant, connue par pesée.

VII-3- Loi de cryoscopie (cryométrie):

La cryométrie concerne les équilibres: solide pur (solvant)- solution à P constante:

Objectif: étude de l'abaissement de la Température de fusion de solvant pur, par ajout d'un soluté B dilué.

Système d'étude: mélange binaire: A (solvant) + B (soluté)

Dans le cas où A est seul: pur: $A(\text{solide}) \rightleftharpoons A(\text{liquide})$

$$\Rightarrow \mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^{\text{liq}} \Rightarrow \mu_A^{0,\text{sol}} = \mu_A^{0,\text{liq}}$$

à la température de fusion de A pur notée $T_{A,f}$

En ajoutant une petite quantité du soluté B, on a alors :

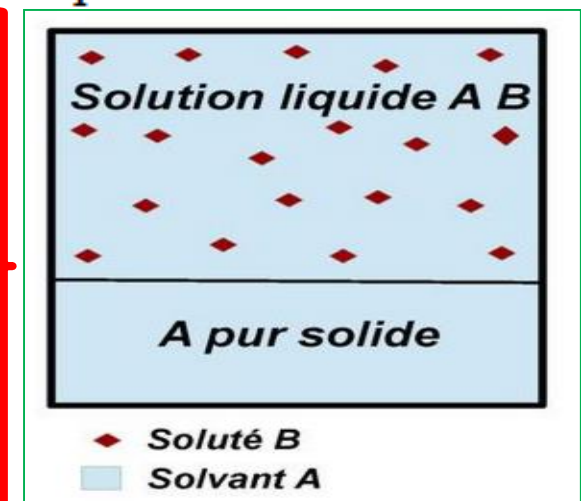
$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ et l' } \rightleftharpoons \text{ s'établit à nouveau mais avec T température}$$

de fusion du solvant dans le mélange.

$$\mu_A^{\text{sol}} = \mu_A^{\text{liq}}$$

$$\Rightarrow \mu_A^{0,\text{sol}} + RT \log x_A^{\text{sol}} = \mu_A^{0,\text{liq}} + RT \log x_A^{\text{liq}}$$

$$\text{on suppose que A solide formé est pur} \Rightarrow x_A^{\text{sol}} = 1$$



d'ou :

$$RT \log x_A^{liq} = \mu_A^{0,sol} - \mu_A^{0,liq} = -\Delta G_{A,f}^0 = -(\Delta H_{A,f}^0 - T \Delta S_{A,f}^0)$$

$$\text{à l'}\leftrightarrow \text{ on a : } \Delta G_{A,f}^0 = 0 \Rightarrow \Delta S_{A,f}^0 = \frac{\Delta H_{A,f}^0}{A_{A,f}}$$

On remplace, on aura donc :

$$\log x_A^{liq} = \frac{\Delta H_{A,f}^0}{R} \frac{(T - T_{A,f})}{T T_{A,f}}$$

avec $\Delta H_{A,f}^0 = L_{A,f}$ chaleur latente de fusion de A

En utilisant les hypothèses et les approximations nécessaires appliquées aux solution diluées, on montre que (voir cours dispensé):

$$x_B^{l liq} = \frac{L_{A,f}}{R} \frac{(T_{A,f} - T)}{T_{A,f}^2}$$

On pose : $\Delta T = \theta = T_{A,f} - T$

ΔT est par définition appelée abaissement de la température de fusion du solvant. En effet, on constate que :

$$\Delta T = \underbrace{T_{A,f}}_{\text{A : pur}} - \underbrace{T}_{\text{A en solution diluée}} > 0. \Rightarrow T_{A,f} > T, \text{ d'où le mot abaissement}$$

On peut aussi écrire :

$$x_B^{liq} = \frac{L_{A,f}}{R} \frac{\Delta T}{T_{A,f}^2} * \text{ c'est la loi de Cryoscopie}$$

Qui s'écrit sous la forme :

$$\Delta T = \frac{R.T_{A,f}^2}{\Delta H_{A,f}^0} x_B^{liq} * \text{ avec } \underline{L_{A,f}} = \Delta H_{A,f}^0$$

On pose: $K_{A,f} = \frac{RT_{A,f}^2}{L_{A,f}}$ est appelée par définition **constante cryoscopique par rapport à la fraction molaire: x_B** .

La loi de la cryoscopie devient alors : $\Delta T = K_{A,f} x_B^{liq} *$

N.B: on peut aussi définir la loi de la cryoscopie par rapport à la molalité du soluté: m_2 :

Comme: $x_2 = \frac{M_1}{1000} m_2$

On démontre aisément que:

$$\Delta T = K_{f,1}' \cdot M_2 \quad \text{Avec: } K_{f,1}' = RT_{f,1}^2 M_1 / 1000 \cdot \Delta H_{f,1}^\circ$$

$K_{f,1}'$: constante cryoscopique relative à la molalité m_2 du soluté

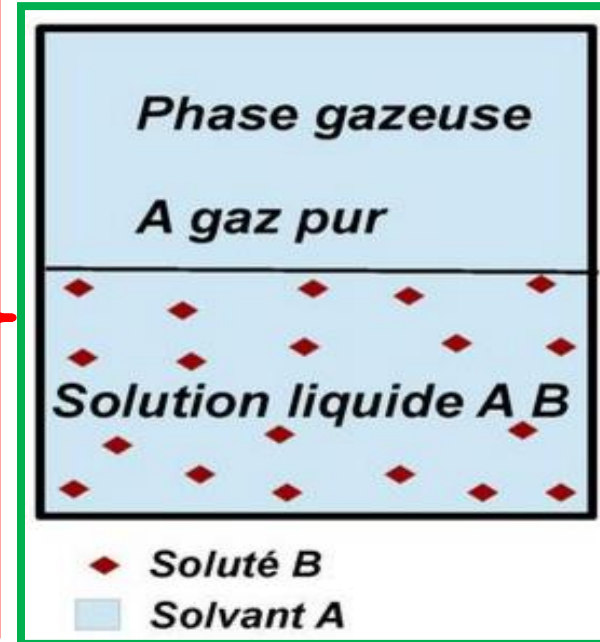
VII-4- Loi de l'ébullioscopie (Ebulliométrie):

L'ébullioscopie concerne les équilibres solution – vapeur à P constante:

Objectif: l'ajout d'une faible quantité de **soluté B non volatile** ($x_B^{\text{vap}} = 0$ ou $P_B = 0$) dans un solvant liquide pur A, augmente la température d'ébullition $T_{A,eb}$ de ce dernier (**voir diagramme ci-dessous: $\mu = f(T)$**)

On a ; $A(\text{liq}) \leftrightarrow A(\text{vap})$ ($\text{vap} \equiv G.P$)

$$\text{Donc ; } \mu_A^{\text{liq}} = \mu_A^{\text{vap}} \Rightarrow \mu_A^{0,\text{liq}} + RT \log x_A^{\text{liq}} = \mu_A^{0,\text{vap}}$$



En faisant le même calcul que celui de la cryoscopie, et en utilisant les approximations

des solutions diluées, on obtient : $x_B^{\text{liq}} = \frac{\Delta H_{A,eb}^0}{R} \frac{(T - T_{A,eb})}{T_{A,eb}^2}$ * Loi ébullioscopique

On pose : $K_{A,eb} = \frac{RT_{A,eb}^2}{\Delta H_{A,eb}^0}$: appelée par définition constante ébullioscopique relative à x_B^{liq}

On pose : $\Delta T = T - T_{A,eb}$ $\rightarrow \Delta T = K_{A,eb} x_B^{liq}$ * Loi ébullioscopique

Remarques :

i) Il faut remarquer que :

$$\Delta T = T - T_{A,eb} > 0 \rightarrow \underbrace{T}_A > \underbrace{T_{A,eb}}_{A : \text{pur}}$$

A dans le mélange

D'où l'élévation (ou augmentation) de la température d'ébullitions du solvant **A** lorsqu'il passe de l'état pur au mélange binaire avec le soluté **B** dilué ($x_B \rightarrow 0$) et non volatile ($P_B^0 = 0 \rightarrow P_{\text{tot}} = P_A$)

j) On peut utiliser, comme dans le cas de la cryoscopie, la molalité la loi ébullioscopique devient :

$$\Delta T = K_{A,eb} x_B = K_{A,eb} \frac{M_A}{1000} m_B = K'_{A,eb} m_B$$

Avec : $K'_{A,eb} = \frac{RT_{A,eb}^2 M_A}{\Delta H_{A,eb}^0 1000}$: constante d'ébulliométrie relative à la molalité.

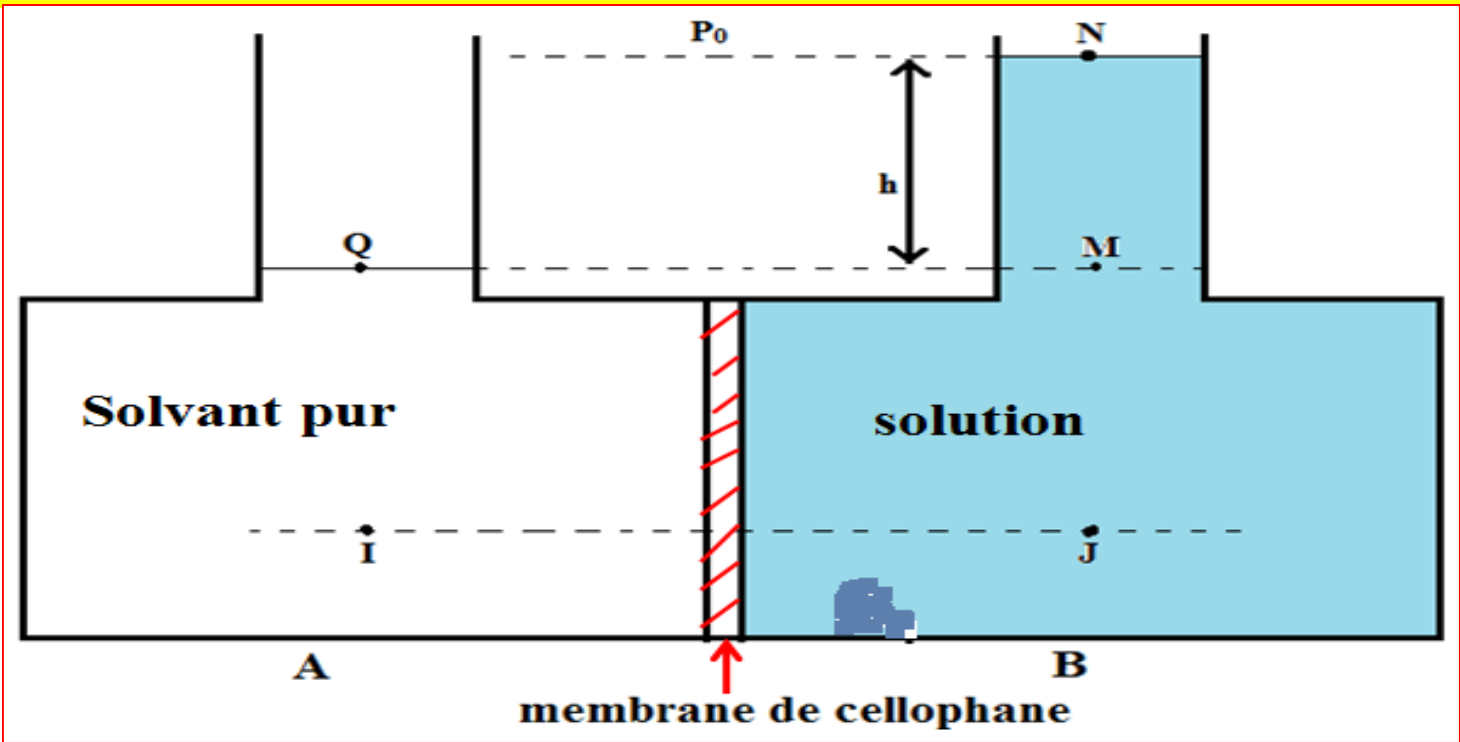
$\Delta H_{A,eb}^0$: chaleur Latente de vaporisation de **A** pur

Parmi les applications de l'ébulliométrie est la détermination de la masse molaire M_B du soluté **B** et la détermination de chaleur de vaporisation du solvant **A**,...

VII-5- LOIS DE L'OSMOMETRIE: Equilibre entre solutions-solvant pur à des pression différentes:

IX-4-a- Principe de fonctionnement de l'osmomètre (voir schéma ci-dessous):
Soient deux compartiments **A** (solvant pur: eau) et **B** (solution: solvant + soluté (sulfate de cuivre)), séparés par une membrane semi-perméable, elle permet le libre passage des molécules de solvant d'un compartiment vers l'autre, sans laisser passer les molécules du soluté.

Au début de l'expérience, cette solution est en équilibre avec le solvant pur.
Phénomène observé: au bout de 12 H, une dénivellation **h** se produit dans le tube contenant la solution. Le solvant dans le compartiment **A** reste incolore.
Conclusion: la diffusion du solvant a eu lieu à travers la membrane, mais pas du soluté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (ce qui est vérifié par l'absence de coloration du compartiment **A**)



VII-4-b- Osmose et pression osmotique:

L'osmose correspond au passage d'un **solvant**, noté **(1)** à travers une membrane semi-perméable. La présence du soluté près de la membrane dans le compartiment **B** diminue la pression du solvant contre la membrane et l'excès de pression dans le compartiment **A** tend à faire diffuser le solvant de **A** vers **B**.

IX-4-b-i- Interprétation thermodynamique:

IX-4-b-i- α - Déséquilibre thermodynamique : à $t = 0$ (temps initial) :

A **T** et **P** constantes, en deux points **I** et **J** à la même horizontale, le potentiel du **solvant (1)** est donné par :

- en **I** dans **A** : $\mu_1^A(T, P, x_1) = \mu_1^\circ(T, P)$
- en **J** dans **B** : $\mu_1^B(T, P, x_1) = \mu_1^\circ(T, P) + RT \ln x_1$

Or, $x_1 < 1$, donc : $\mu_1^A(T, P, x_1) > \mu_1^B(T, P, x_1)$

Il y donc passage du **solvant (1)** du compartiment **A** vers le compartiment **B**, c'est-à-dire dans le sens du potentiel chimique décroissant (voir chapitre III. §-III-7-b).

VII--4-b-i- β - Equilibre thermodynamique:

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques du solvant dans les deux compartiments **A** et **B**. Cette égalité est obtenue lorsqu'il existe dans le compartiment **B** une pression supplémentaire Π , appelée pression osmotique. Le flux du **solvant (1)** est arrêté.

En deux points **I** et **J** d'une même horizontale, à **T** donnée, la pression est, donc:

- **P** dans **A**,
- **P+ Π** dans **B**.

-En écrivant le potentiel chimique du **solvant (1)** dans chaque compartiment **A** et **B**, à l'équilibre, on a l'égalité:

$$\mu_1^A(T, P, x_1) = \mu_1^B(T, P + \Pi, x_1)$$

$$\rightarrow \mu_1^\circ(T, P + \Pi) - \mu_1^\circ(T, P) = -RT \ln x_1$$

Cette différence de potentiel représente la variation de $\mu_1^\circ(T, P)$ lorsque la pression varie de **P** à **P+ Π** .

On déduit alors (*Théorème des accroissements finis*):

$$V_1^\circ \Pi = -RT \ln x_1 = -RT \ln (1 - x_2) \approx -RT \cdot x_2 \approx -RT \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

$$\rightarrow n_1 \Pi V_1^\circ = n_2 RT \rightarrow \Pi V = n_2 RT$$

Ou bien: $\Pi = c_2 RT$: Loi de Van't Hoff relative à l'osmose.

Avec: $V = n_1 V_1^\circ$: volume de la solution diluée et (**m³**)

$c_2 = \frac{n_2}{V}$: concentration molaire du soluté. (**mole/m³**)

R: constante des gaz parfaits $R = 8,314$ (Joule/mole.K)

T: température absolue de la solution (°K).

Π : pression osmotique en Pascal (Pa)

Remarques:

i- Comme: $c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{V \cdot M_2} \Rightarrow \pi = \frac{m_2 RT}{M_2 V} = \frac{RT C'_2}{M_2}$ Avec : $\left\{ \begin{array}{l} C'_2 : \text{masse massique en g/litre} \\ \text{et: } (C_2 = \frac{C'_2}{M_2}) \end{array} \right.$ (C_2 : Concentration molaire (moles/litre))

On peut alors déduire la masse molaire M_2 du soluté

j- si la solution contient des ions dissociés, Π s'écrit: $\Pi = i \times c_2 \times R \times T$

Avec: i : coefficient de Van't Hoff: c'est le nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte,

Application: la dialyse est une osmose mettant en jeu des composés ioniques ; cette technique exige des pressions osmotiques considérables.

Exemple de calcul de la pression osmotique: Quelle est la pression osmotique développée par rapport à l'eau pure pour une solution aqueuse de glucose 0.01 M à 25°C ?

$$\left. \begin{array}{l} i_{\text{glucose}} = 1 \\ c_{\text{glucose}} = 0.01 \text{ M} \\ R = 8.31 \text{ J/mol K} \\ T = 298 \text{ K} \end{array} \right\} \pi = i \cdot c_B \cdot R \cdot T \cdot 1000 = 1 \times 0.01 \times 8.31 \times 298 \times 1000 = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

VII-4-j- Mesure de la pression osmotique Π (voir schéma I):

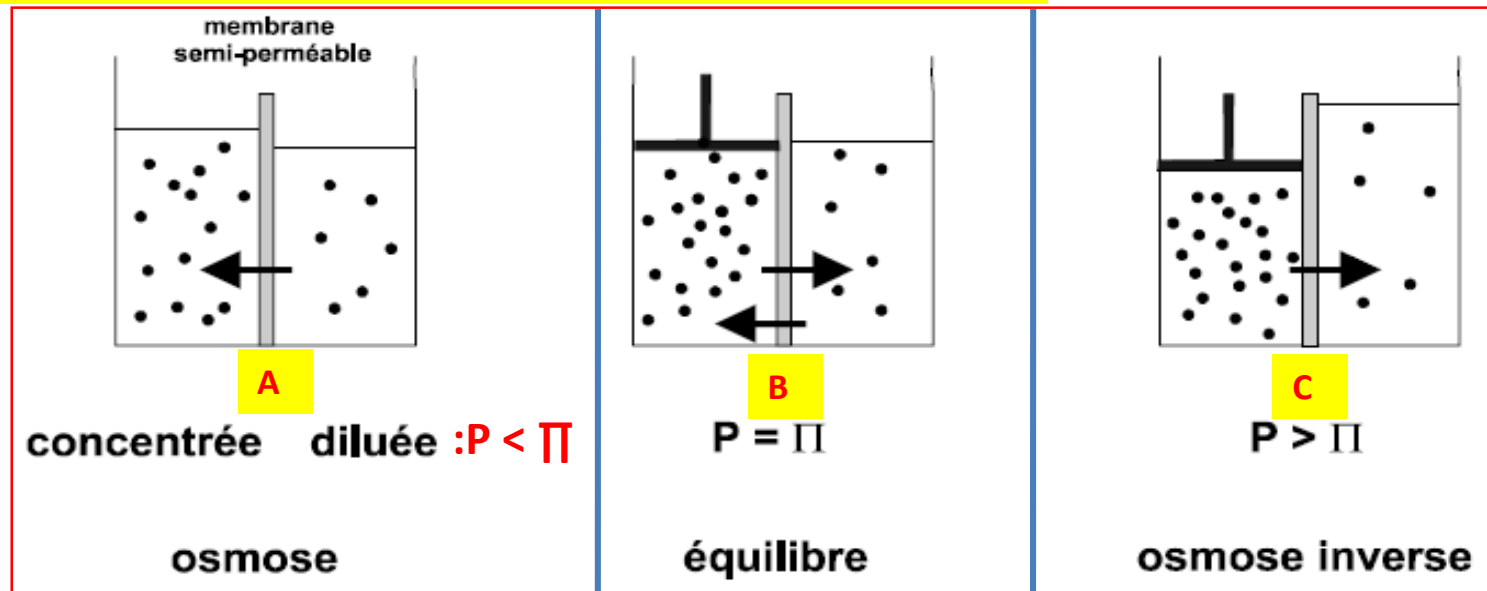
D'après la relation fondamentale de la statique des fluides entre les points M et N, on a : $P_M - P_N = h\rho g$

Où ρ est la masse volumique de la solution, supposée uniforme, et g l'accélération de la pesanteur.

Si p_0 est la pression de l'atmosphère :

$$P_M = P_Q + \pi, \quad \text{et} \quad P_Q = P_N = p_0 \quad \text{D'où: } \pi = h\rho g$$

VII-4-k- Osmose et osmose inverse (ultrafiltration):

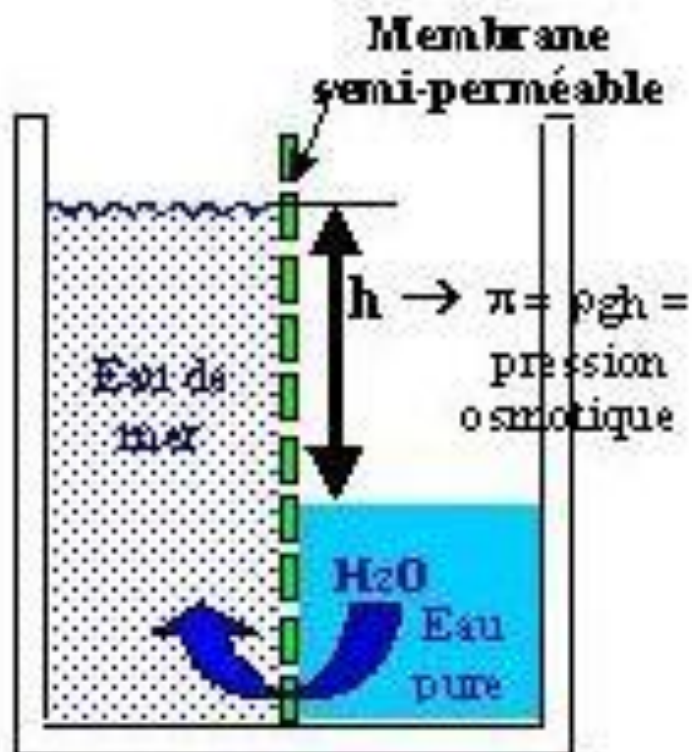


* Lorsque le solvant diffuse vers le compartiment le plus concentré: c'est le **phénomène d'osmose** (Schéma A).

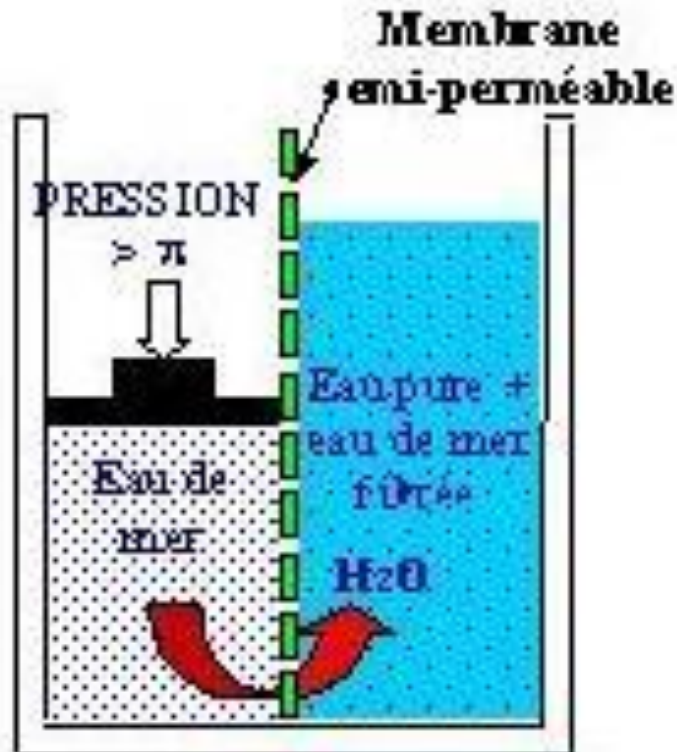
* La **pression osmotique** est la pression qu'il faut exercer sur le compartiment le plus concentré pour **annuler l'osmose** (Schéma B).

* Si on augmente la pression au-delà de π , le solvant diffuse du milieu le plus concentré vers le moins concentré, c'est le **phénomène d'osmose inverse**, ou **ultrafiltration** (Schéma C).

APPLICATION DE L'OSMOSE INVERSE AU DESSALEMENT DE L'EAU DE MER:



O S M O S E

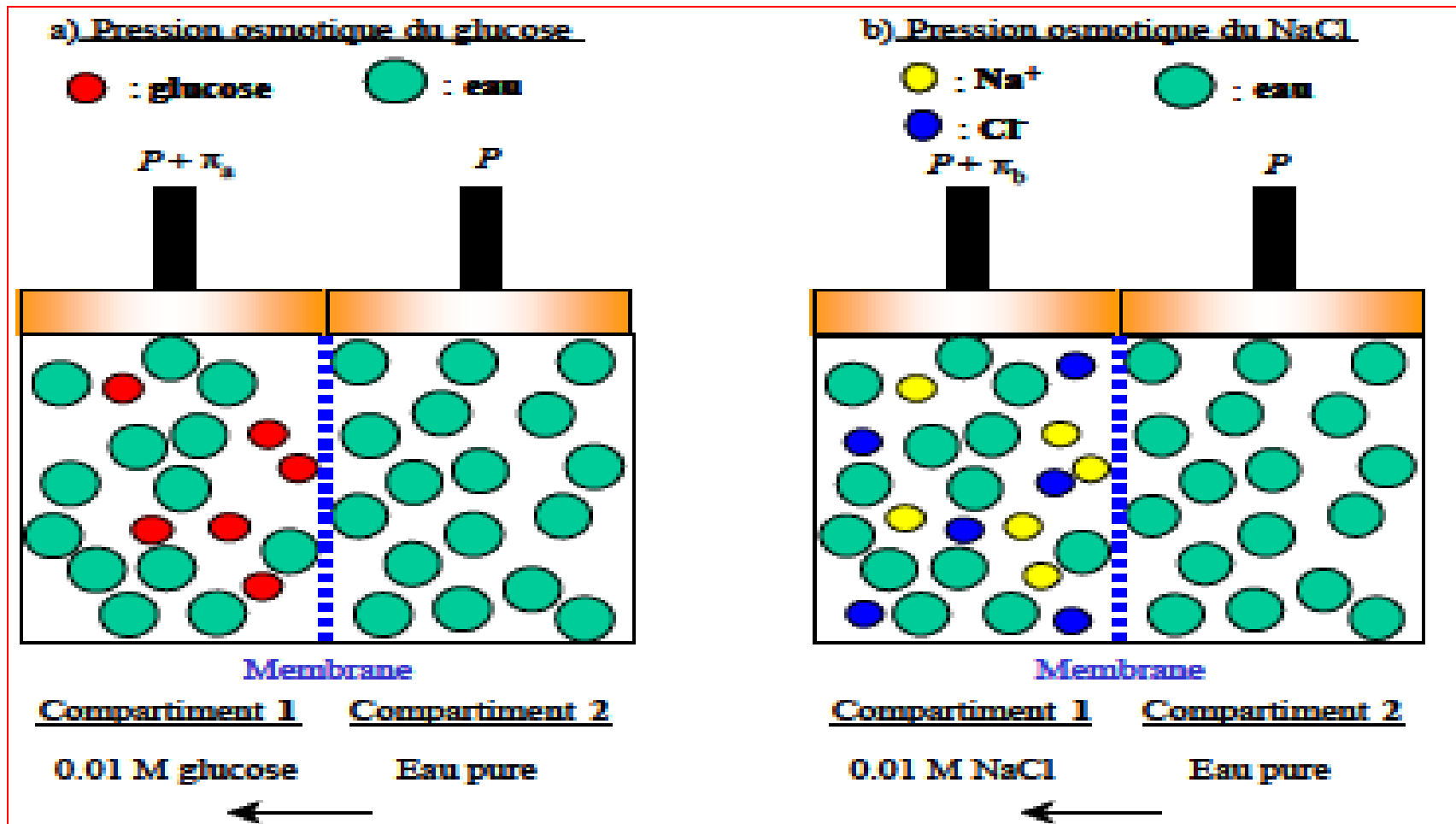


**OSMOSE
INVERSE**

VII-4-b- Différence de pression osmotique entre deux solutions

Quelle est la différence de pression osmotique entre une solution de glucose 0.01 M (solution a) et une solution de NaCl 0.01 M (solution b) à 25°C ?

On calcule d'abord les pressions osmotiques π_a et π_b de chaque compartiment par rapport à l'eau pure, puis on effectue la différence des deux pressions: $\Delta\pi = \pi_b - \pi_a$, en choisissant: $\pi_b > \pi_a$.



Flux de H_2O

$$i_{\text{glucose}} = 1$$

$$c_{\text{glucose}} = 0.01 \text{ M}$$

$$R = 8.31 \text{ J/mol K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Flux de H_2O

$$i_{\text{NaCl}} = 2$$

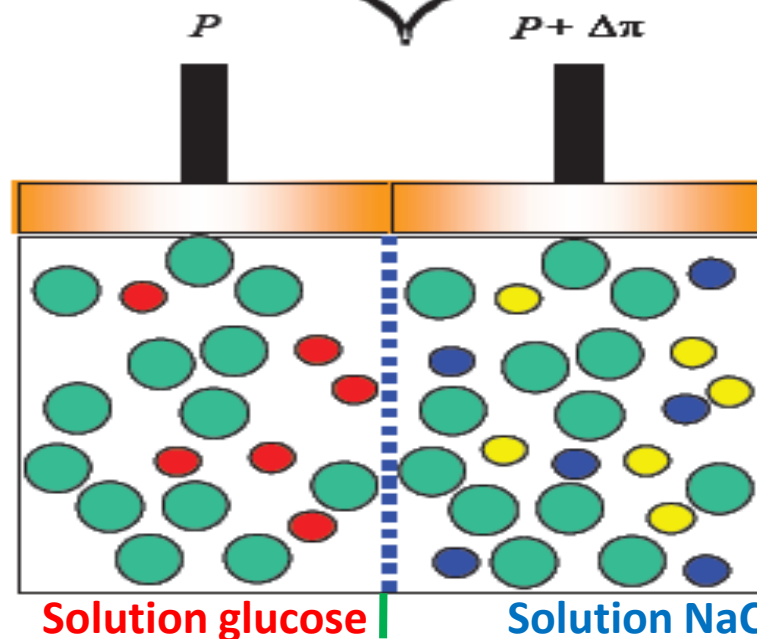
$$c_{\text{NaCl}} = 0.01 \text{ M}$$

$$R = 8.31 \text{ J/mol K}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\pi_a = i \cdot c_{\text{glucose}} \cdot R \cdot T \cdot 1000 = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\pi_b = i \cdot c_{\text{NaCl}} \cdot R \cdot T \cdot 1000 = 4.96 \times 10^4 \text{ Pa}$$



D'où:

$$\Delta\pi = \pi_b - \pi_a = 4.96 \times 10^4 - 2.48 \times 10^4 = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

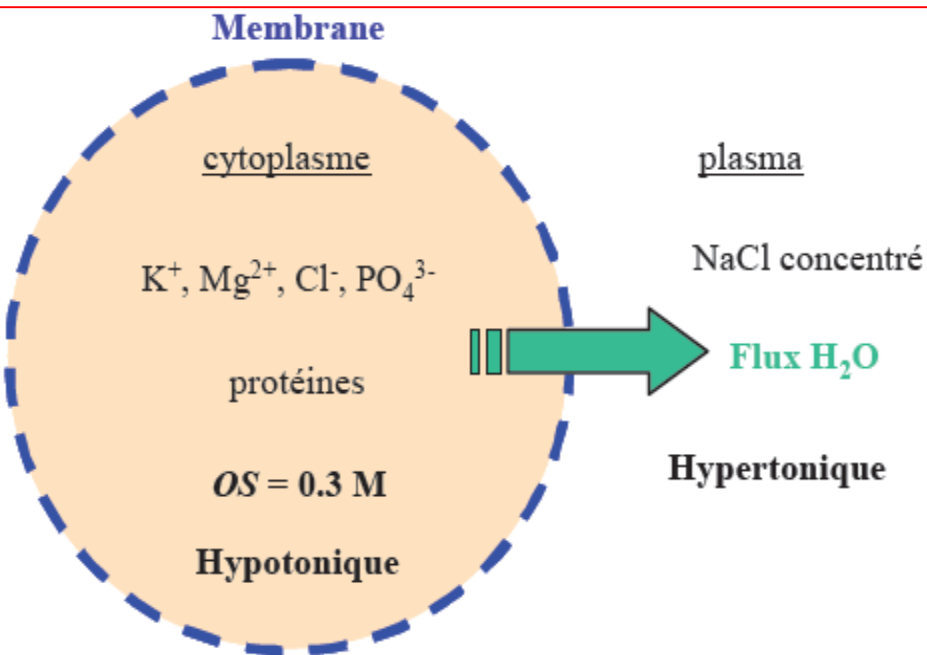
En conséquence: La **solution de NaCl** est hypertonique par rapport à la **solution de glucose** et l'eau tend à migrer du glucose (hypotonique 1) vers le compartiment hypertonique (NaCl 2). On doit donc appliquer une pression $\Delta\pi$ sur le compartiment 2 pour empêcher la migration du solvant:

$$\Delta\pi = \pi_{\text{NaCl}} - \pi_{\text{glucose}} = R \cdot T \cdot 1000 (i_2 c_2 - i_1 c_1) = 2.48 \times 10^4 \text{ Pa}$$

APPLCATIONS BIOLOGIQUES (extrait d'un recueil sur les propriétés diluées):

i- La salaison:

Si on plonge une cellule dans une solution saline concentrée (salaison), la pression osmotique qui se développe tend à faire migrer l'eau du cytoplasme vers l'extérieur de la cellule. La cellule se dessèche, ce qui est responsable de la destruction des bactéries, d'où l'utilisation de la salaison des poissons pour leur conservation.



Notation: OS: osmolarité

$$OS = i \times c$$

c: concentration molaire du soluté.

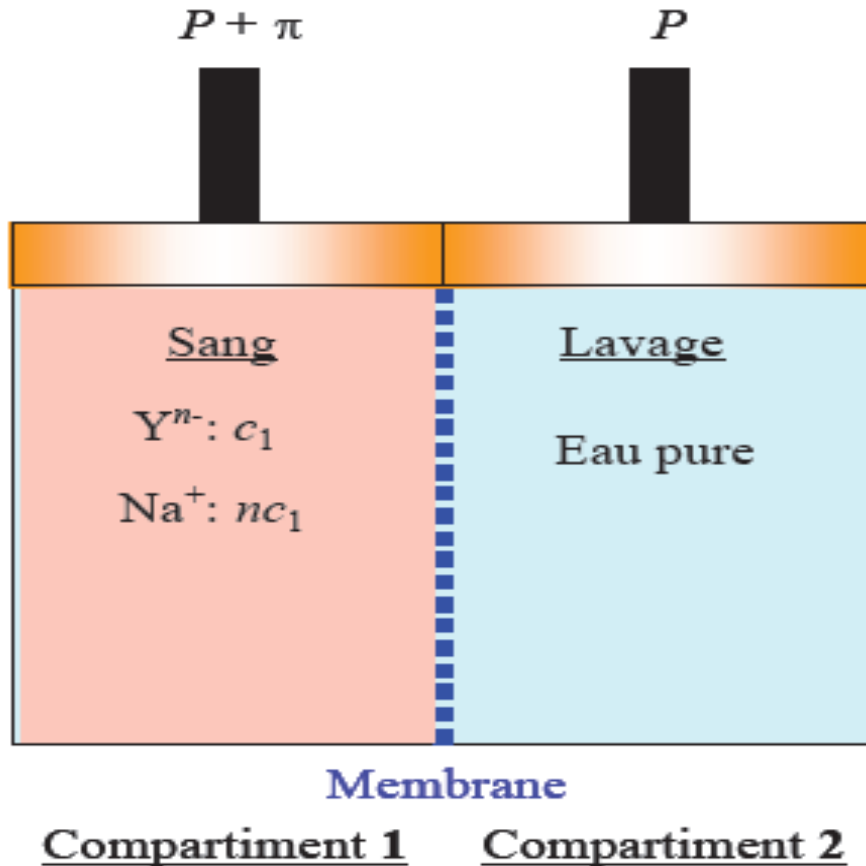
i: coefficient de van't Hoff = nombre de particules dissociées par unité formulaire de soluté.

j-La dialyse:

Lors d'une dialyse on utilise une membrane imperméable aux macromolécules mais perméable aux petites molécules (eau, urée) et aux ions (Na^+ , Cl^-). C'est le cas des capillaires sanguins où la pression osmotique est essentiellement réglée par la concentration des macromolécules.

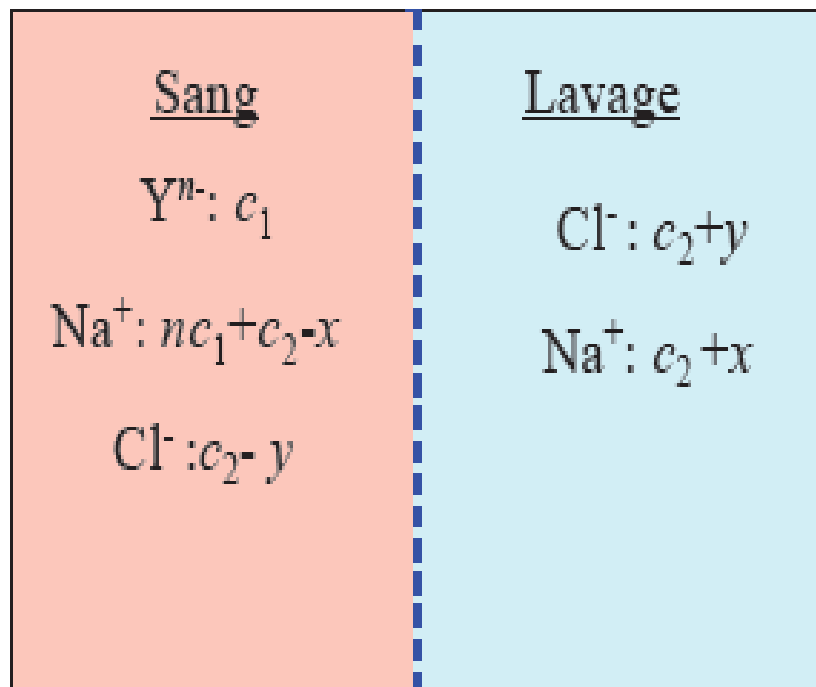
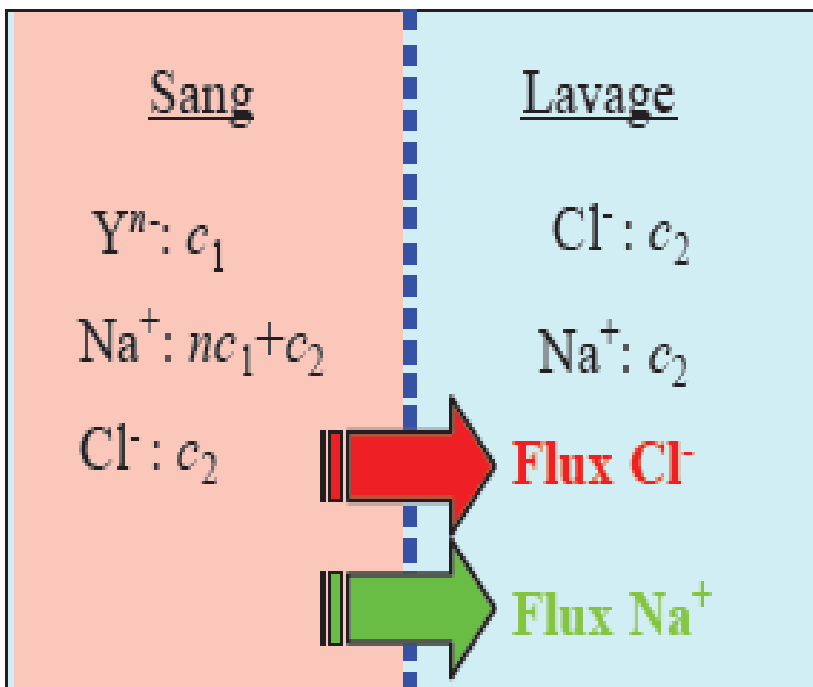
Considérons la dialyse d'un sang contenant des protéines sous forme de sel sodique $(\text{Na})_n\text{Y}$ à la concentration c_1 . Par rapport à l'eau pure, et avant diffusion de Na^+ à travers la membrane, on observe que le sang est hypertonique, la pression osmotique est:

$$\pi = (n+1) \cdot [\text{Y}^{n-}] \cdot R \cdot T \cdot 1000 = (n+1) \cdot c_1 \cdot R \cdot T \cdot 1000$$



Si on ajoute une quantité identique c_2 de **NaCl** dans les deux compartiments, les ions **Na⁺** et **Cl⁻** vont se distribuer entre les compartiments **1** et **2** jusqu'à ce que les potentiels chimiques de **NaCl** dans ces deux compartiments soient égaux :

$\mu(\text{NaCl})_1 = \mu(\text{NaCl})_2$. Un flux de cations et d'anions va migrer de **1** vers **2** (voir ci-après)



Membrane

Compartiment 1 Compartiment 2

Membrane

Compartiment 1 Compartiment 2

A l'équilibre, on peut montrer que :

1) $[Na^+]_1 - [Na^+]_2 > 0$: un léger excès de cations se trouve dans le compartiment contenant la protéine.

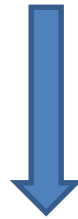
2) $[Cl^-]_1 - [Cl^-]_2 < 0$: un léger excès d'anion se trouve dans le compartiment de lavage.

3) La **pression** osmotique ne dépend plus de n , mais seulement de la concentration de la macromolécule.

Conclusions

En absence de sel ajouté : $\pi = (n + 1) \cdot [Y^{n-}] \cdot R \cdot T \cdot 1000 = (n + 1) \cdot c_1 \cdot R \cdot T \cdot 1000$

En présence d'un excès de sel : $\pi = R \cdot T \cdot 1000 \cdot [Y^{n-}] = c_1 \cdot R \cdot T \cdot 1000$



la pression osmotique est fortement réduite, c'est l'effet Donnan. Cet effet est important dans le cas des capillaires sanguins et lors de la dialyse rénale afin **(i)** de contrôler les échanges salins, **(ii)** de minimiser la pression osmotique et **(iii)** d'éviter une forte migration d'eau à travers les membranes.

VIII-1- Introduction:

La distillation fait partie des méthodes de séparation et de purification: elle est utilisée quand on dispose d'une solution, qui peut-être définie comme suit:

- La solution résulte de la dissolution d'un solide (soluté) dans un solvant, le plus souvent l'eau: dans ce cas on peut effectuer une distillation simple (dessalement de l'eau de mer,...)
- La solution est un mélange, par exemple de deux liquides (miscibles) dont les températures d'ébullition sont différents: dans ce cas, on effectue une distillation fractionnée (séparation des hydrocarbures en pétrochimie,...).

Remarque:

- La distillation simple (fig. 1) et la rectification sont deux techniques de séparation basées sur les différences de volatilité entre les constituants d'un mélange :Ex: pentane:36 °C + heptane: 98 °C).
- La rectification se distingue de la distillation simple par une colonne contenant une succession de plateaux à distillation, c'est la distillation fractionnée.

VIII-2-Distillation simple (élémentaire) sans colonne à plateaux:

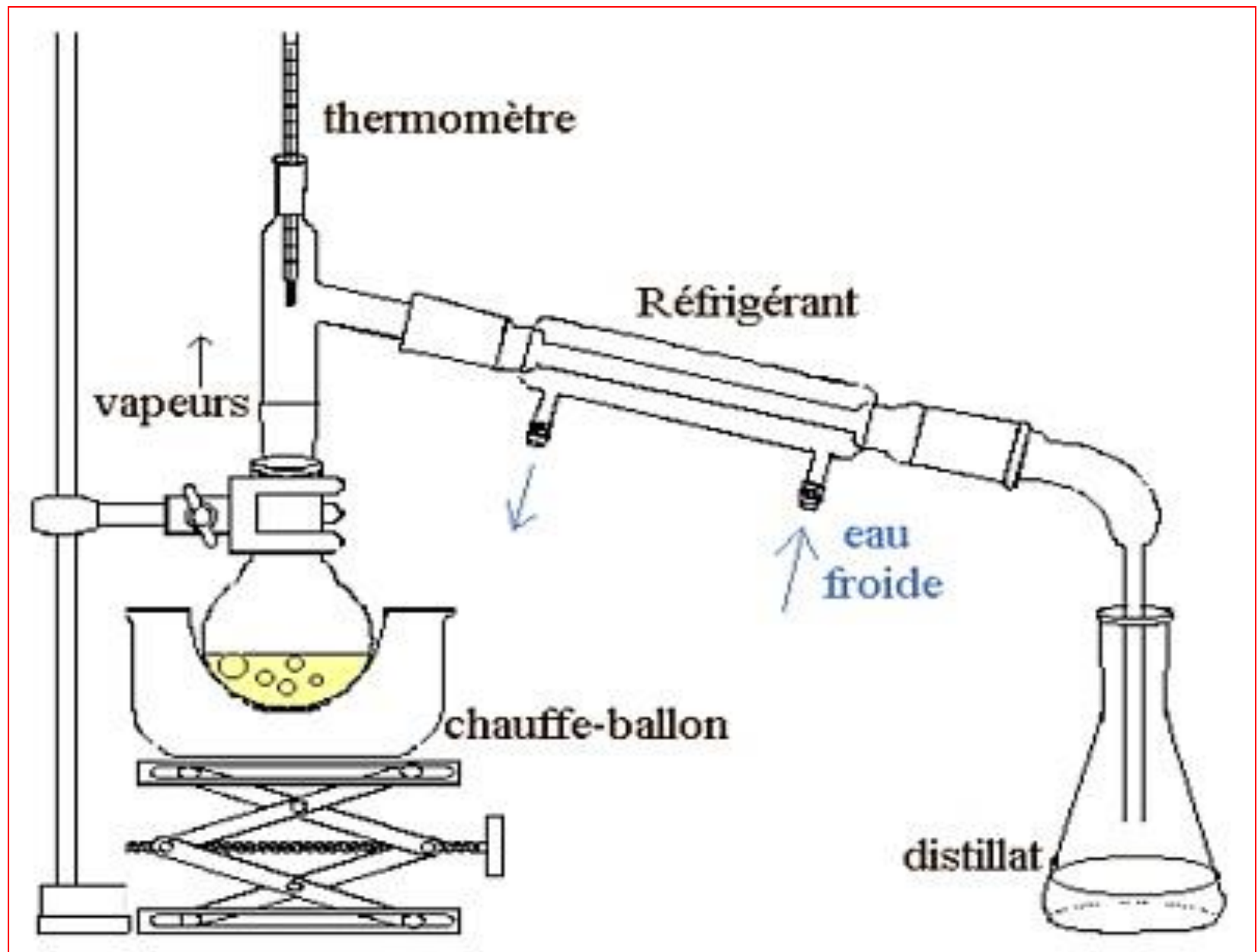
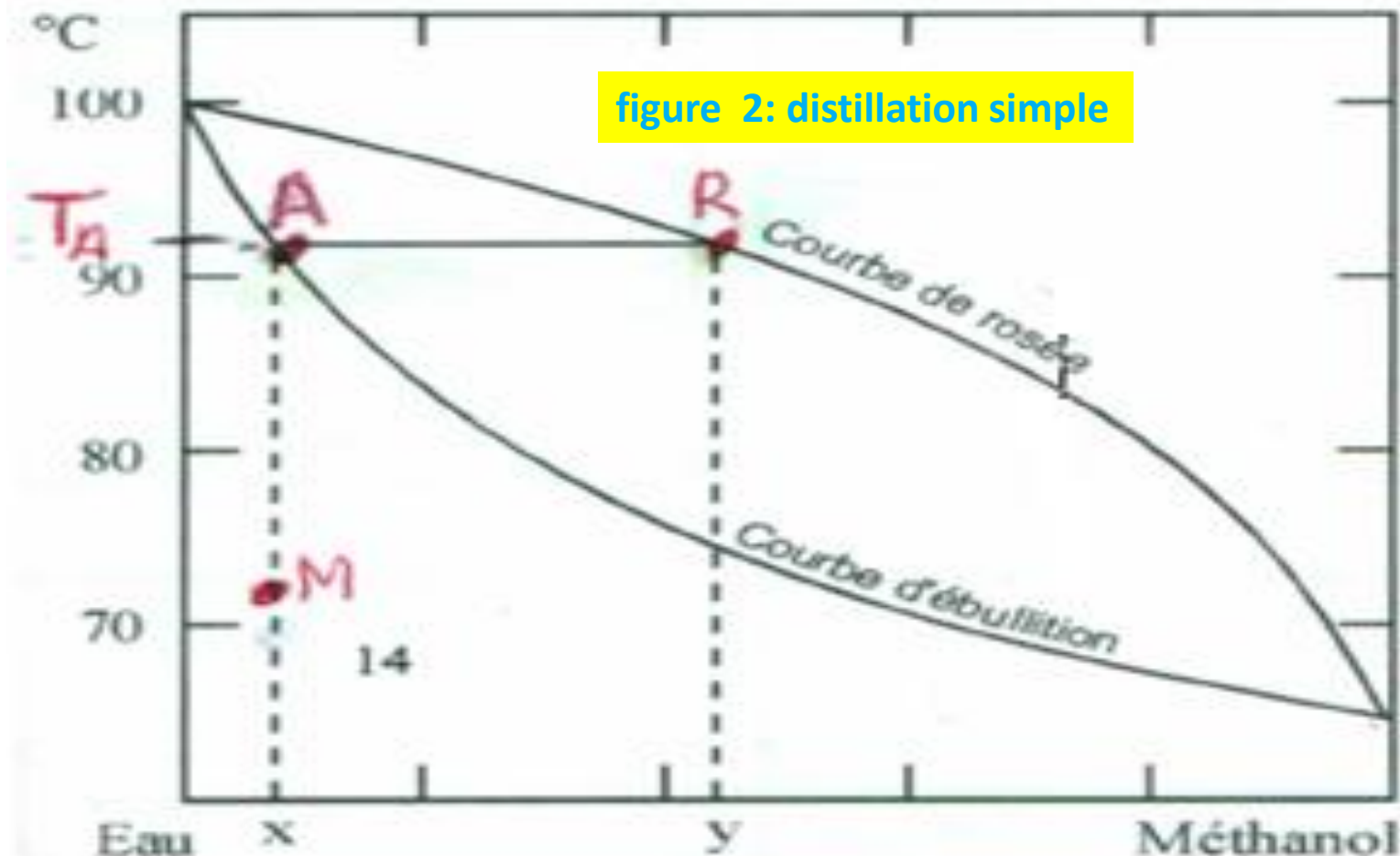


Figure 1: Montage-Laboratoire la distillation simple (élémentaire) sans colonne:

Exemple: mélange binaire: **eau + méthanol**: on cherche à séparer par **distillation**, le méthanol de l'eau. Pour comprendre **le principe** de cette **opération de séparation**, on utilise les diagrammes d'équilibre (voir ci-après):

La **figure 2** montre l'effet de la distillation simple. Soit **x** la composition d'un mélange binaire liquide (**point M**) à distiller. A la température **T_A**, le mélange se met à bouillir. La vapeur émise (**point R**) a pour composition **y**. Ces deux phases en **A** et **R** sont en équilibre. On constate bien que la **distillation simple** (**un seul palier A---B**) ne conduit pas au **méthanol pur**.



En conséquence, pour séparer le méthanol pur de ce mélange, il faudrait environ **4 distillations** en discontinu \equiv **4 plateaux** (voir figure 3), ce qui est difficile sur le plan pratique. Pour purifier à 100% le méthanol, on fait appel à la Rectification, appelée aussi la distillation fractionnée, en utilisant une **colonne à plateaux**: voir §-VIII-3).

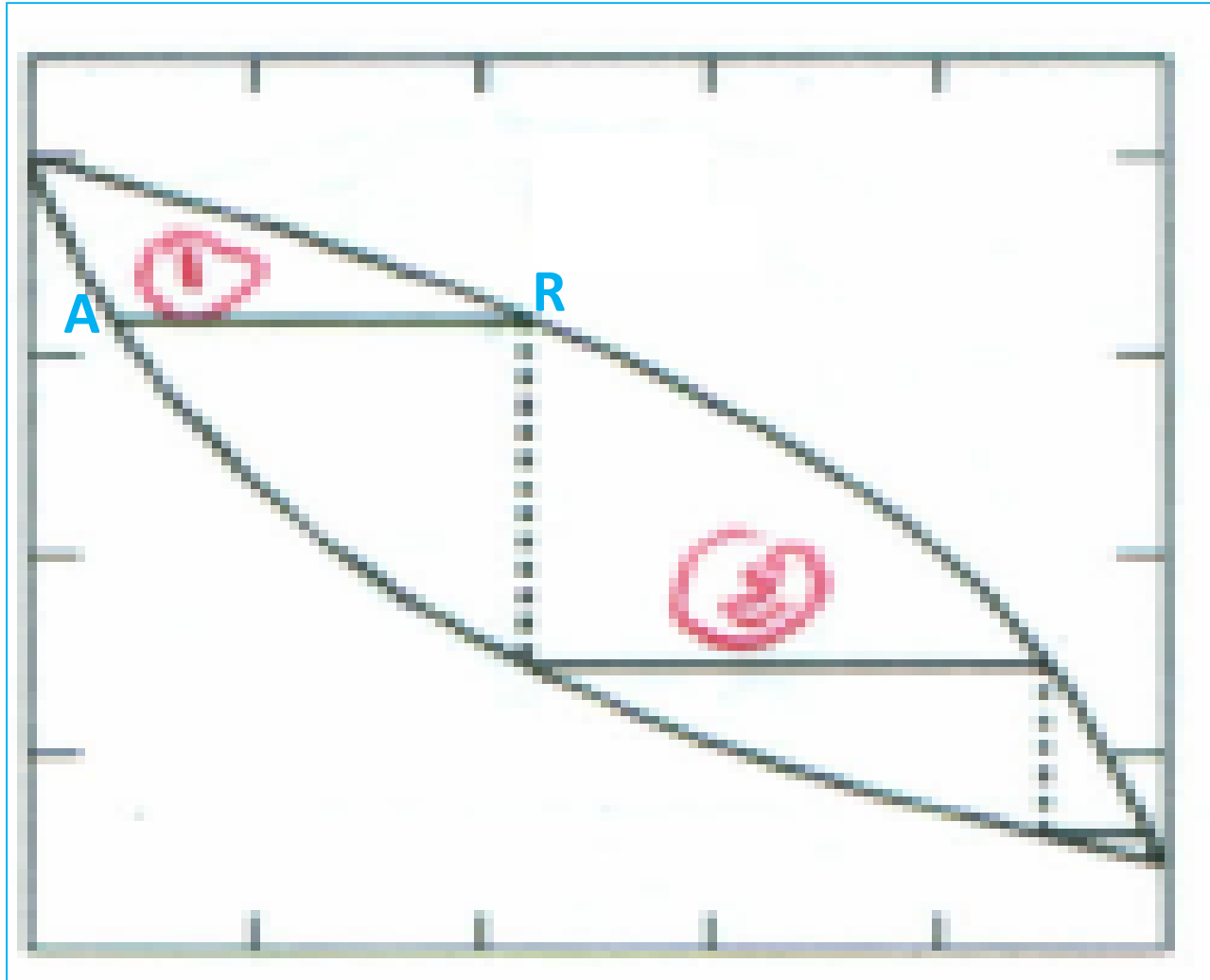


figure « : distillation fractionnée

VIII-3-Rectification (distillation fractionnée avec colonne à plateaux):

VIII-3-a- Principe de la rectification (distillation fractionnée):

N.B: Quand il est demandé de faire une purification d'un composé par rectification, cela sous-entend qu'il faut faire une distillation fractionnée, avec succession de plateaux.

La rectification (distillation fractionnée) s'effectue à l'aide d'une colonne à distiller qui permet l'établissement d'un grand nombre de transfert de matière entre une **phase vapeur montante** et un **phase liquide descendante** (provenant de la liquéfaction de la vapeur). Il y aura réalisation des équilibres: liquide-----vapeur, permettant d'obtenir une vapeur de plus en plus riche en constituant le plus volatile de bas vers le haut de la colonne (*voir: schéma de la colonne à plateaux : figure 4 et 5*)

L'une des principales applications industrielles des équilibres liquide-vapeur de mélanges est la séparation de constituants d'un mélange (**séparation des hydrocarbures en pétrochimie,...**).

VIII-3-b- Réalisation pratique de la rectification:

Pour effectuer les diverses ébullitions et condensations successives, on utilise une colonne à plateaux que l'on place au dessus d'un bouilleur contenant le mélange liquide (binaire par exemple) à séparer, et qui est porté à l'ébullition par une source de chaleur (*voir: schémas explicatifs de la colonne à plateaux en figure 4 et 5*)

Figure 4: Schéma d'une colonne à plateaux:

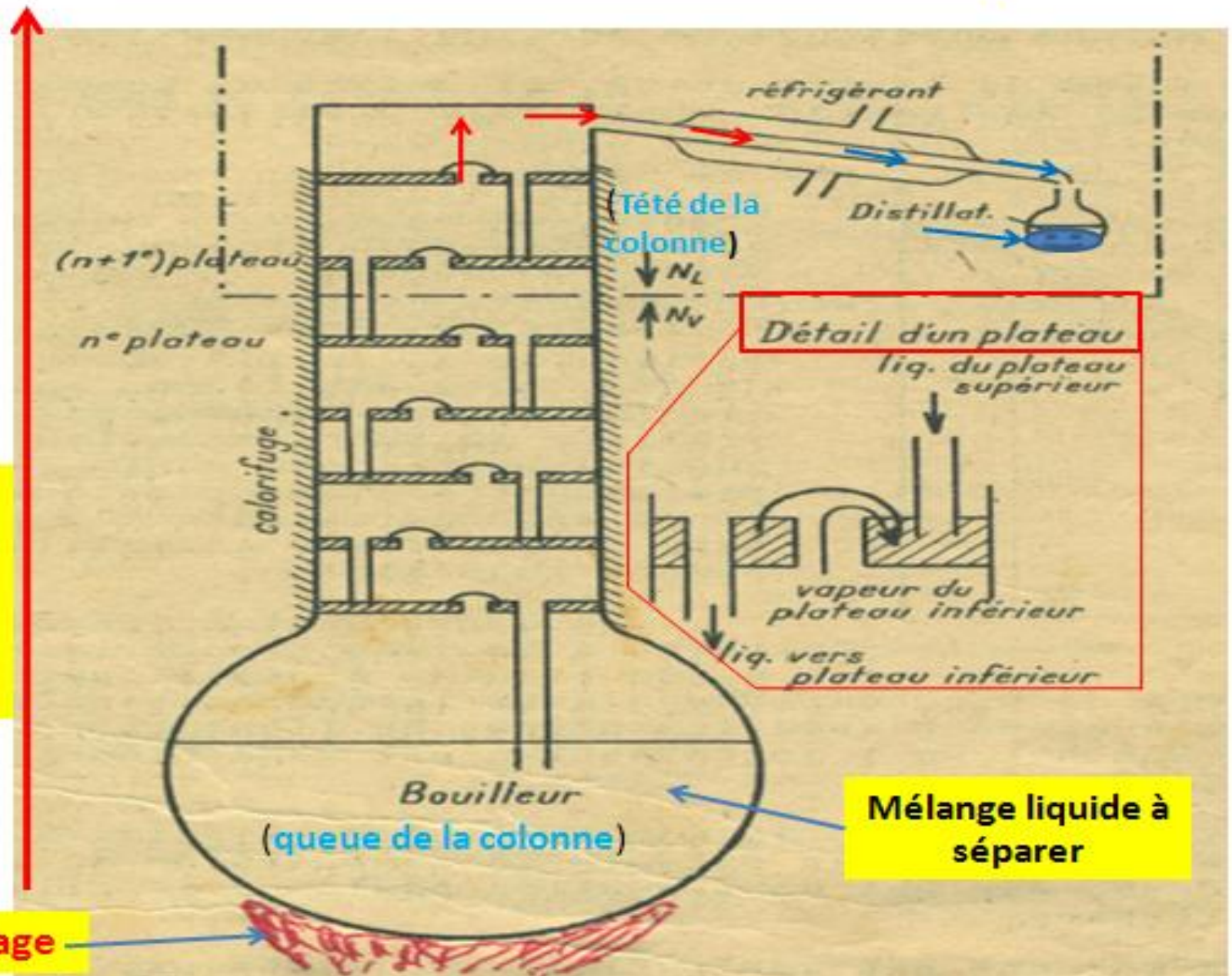
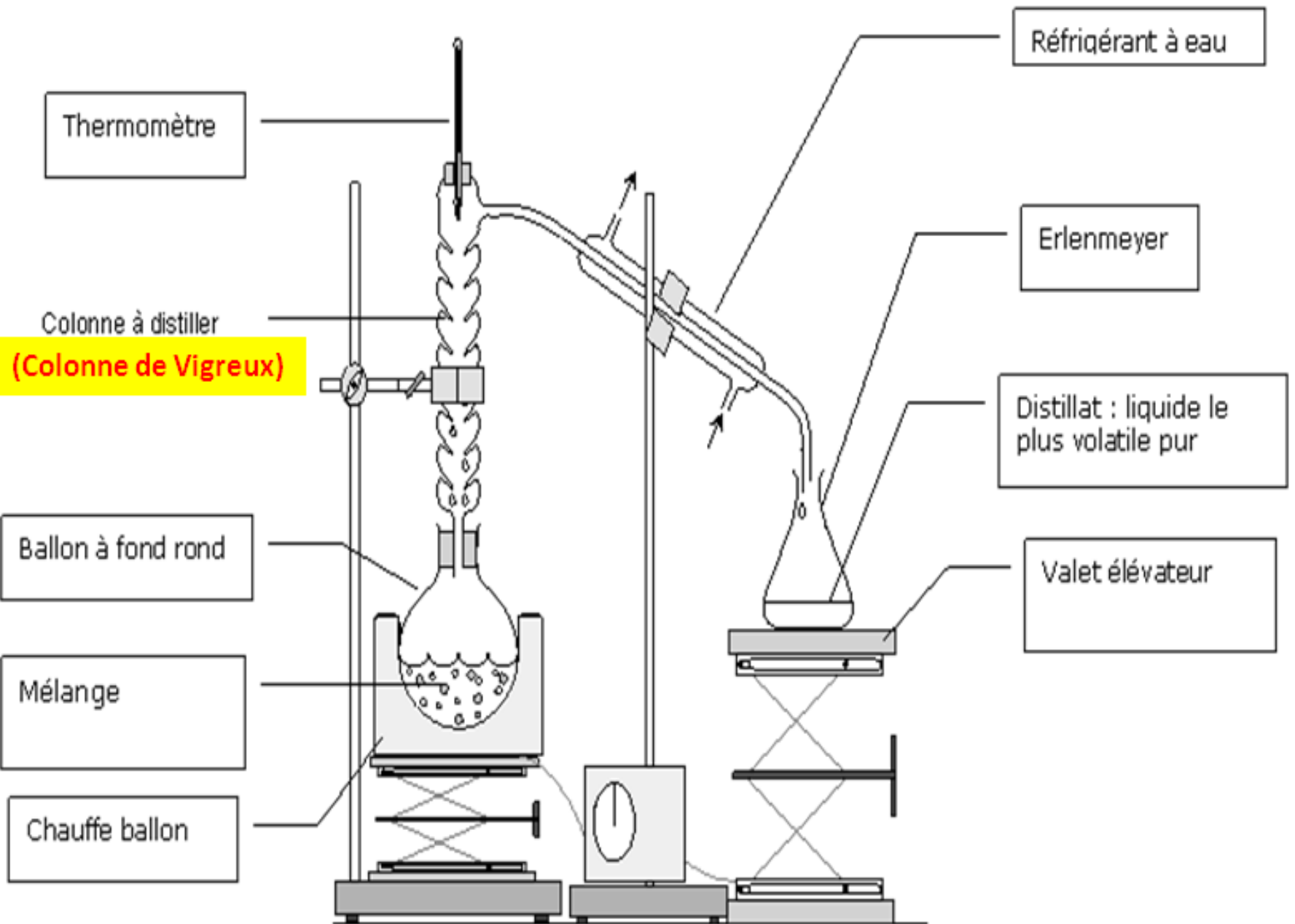


Figure 5: Montage-Laboratoire de la distillation fractionnée (rectification):



VIII-3-c- Aspect pratique de la distillation fractionnée: Application à la distillation d'un mélange binaire idéal:

La **figure 6** représente l'aspect appliqué de la distillation fractionnée de ce **mélange binaire: 1+2**. Les états d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur sont indiqués par M_1M_1' , M_2M_2' ,..... Les droites (paliers) —— parallèles à l'axe des abscisses désignent les plateaux (voir schéma de la colonne à plateaux: **figure 4**).

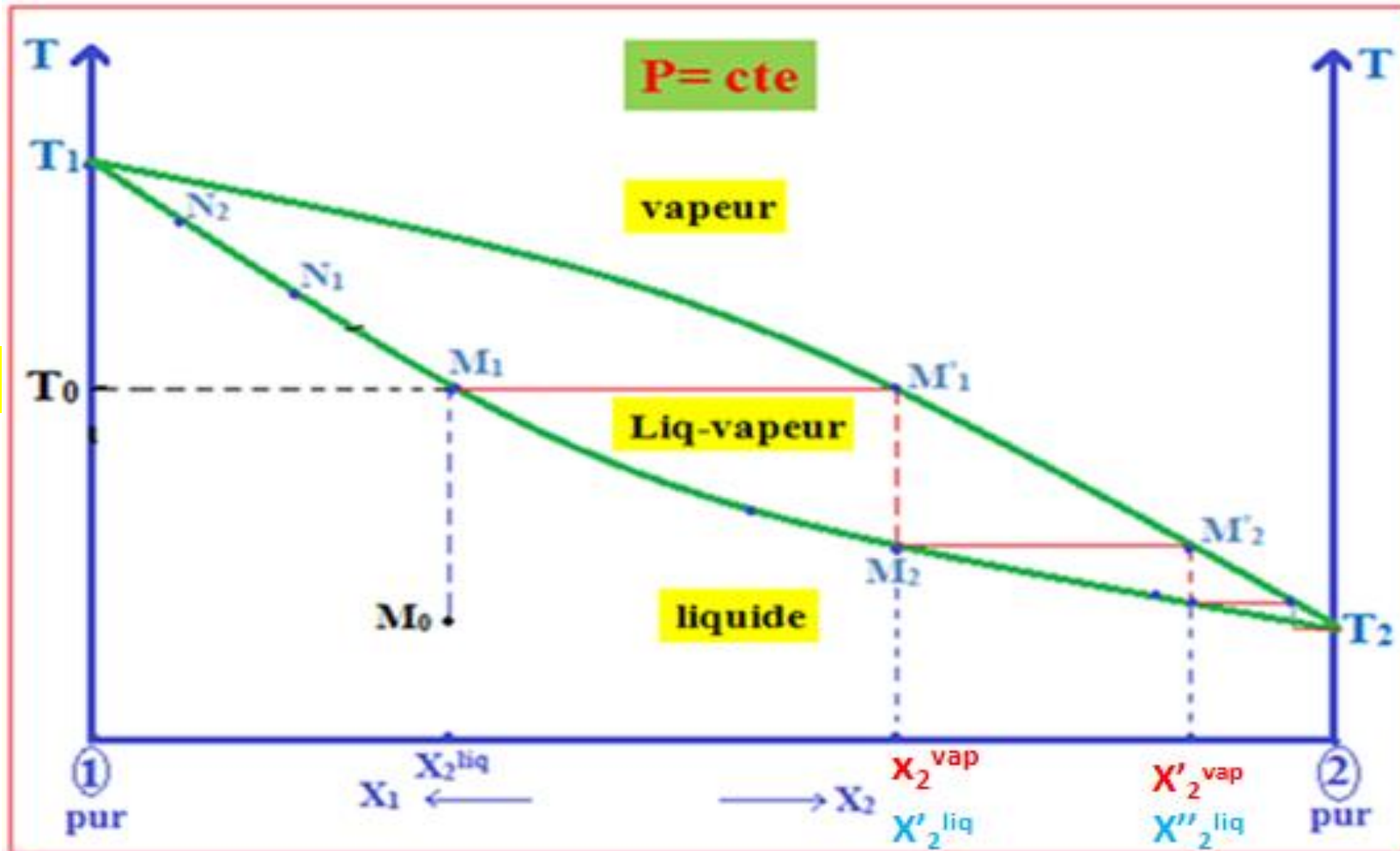


Figure 6

Commentaire sur la lecture du diagramme (figure 6):

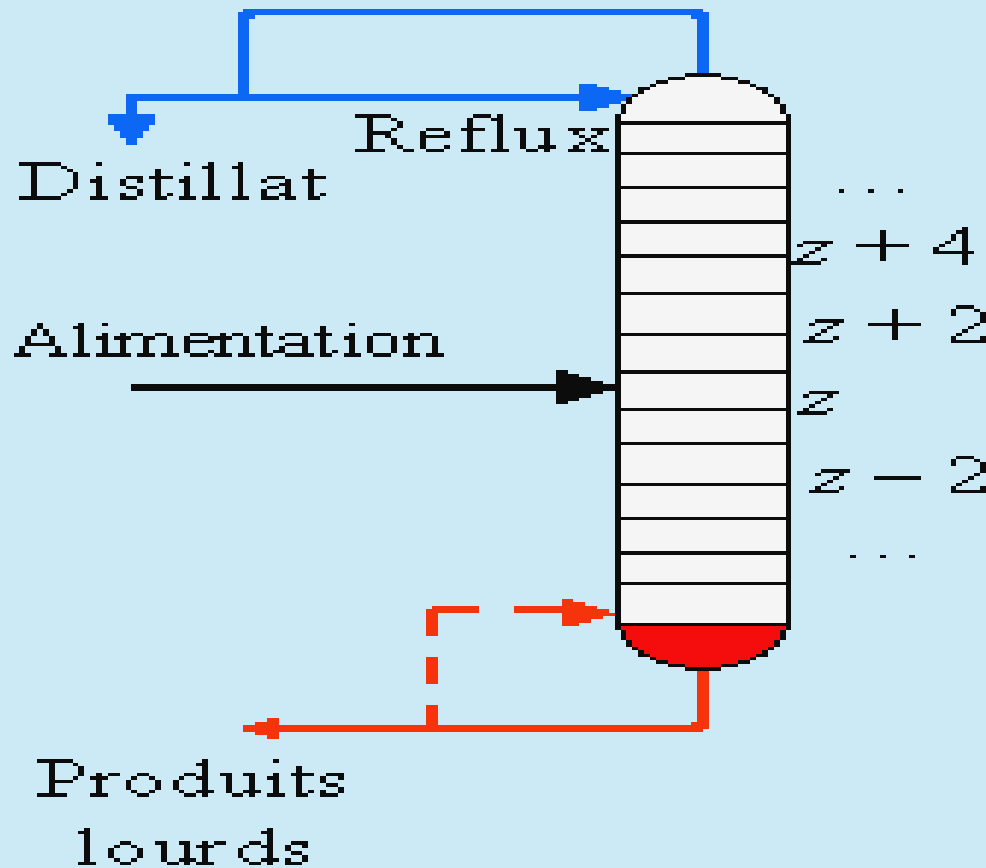
Soit un mélange binaire idéale (1) + (2), représenté par le point M_0 (Fig.6) de fraction molaire x_2^{liq} . Ce mélange commence à bouillir à la température T_0 (point M_1).

La vapeur qui se forme a une fraction molaire $x_2^{vap} = x_2'^{liq}$ correspondante au point M_1' (avec $x_2^{vap} > x_2^{liq}$): la vapeur contient davantage du constituant (2) le plus volatile (car $T_2 < T_1$): M_1M_1' définit le 1^{er} plateau.

Le processus des ébullitions et des condensations se succèdent dans les plateaux suivants: M_2M_2' : 2^{ème} plateau,..., n^{ième} plateau (ici $n = 4$), jusqu'à ce que le distillat soit pratiquement constitué du constituant (2) pur à la température T_2 , on réalise ainsi la distillation fractionnée. Si la vapeur est éliminée en continue par condensation (distillat) à la tête de la colonne (condenseur), le liquide restant dans le bouilleur à la queue de la colonne, s'enrichit en composé (1) le moins volatile ($T_1 > T_2$): la température d'ébullition s'élève régulièrement (point N_1, N_2, \dots) et tend vers T_1 (température d'ébullition de (1) pur).

VIII-3-d- Schéma général d'une colonne à plateaux de la rectification en industrie:

a-Schémas d'une colonne à plateaux de la rectification:



b-Agrandissement d'une partie de deux plateaux.

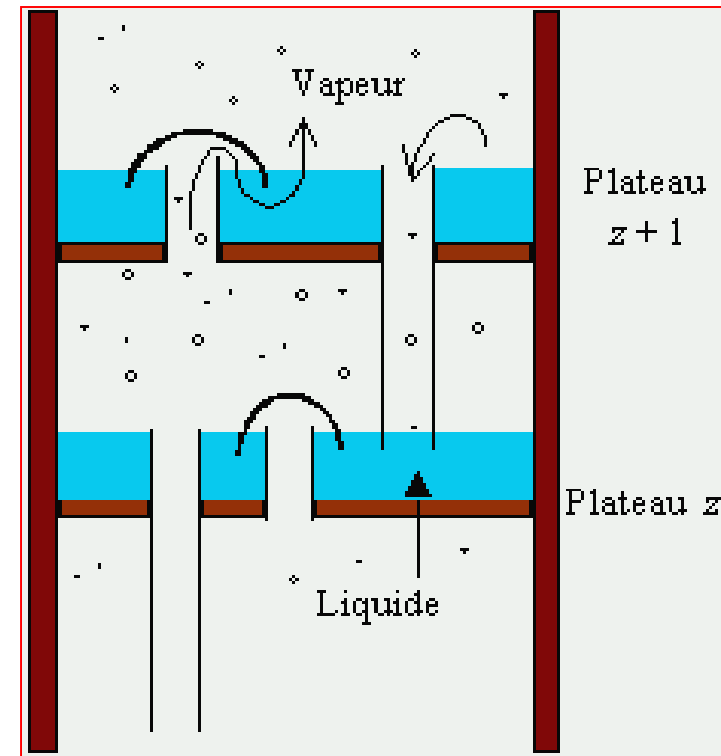


Figure 7:

VIII-3-e- Application de la distillation au raffinage du pétrole:

Dans l'industrie pétrolière par exemple (voir figure 8 ci-dessous), les colonnes à distiller peuvent compter **plusieurs centaines de plateaux** et mesurer **plus de 100 m de hauteur**. L'unité de distillation est l'une des parties des plus imposantes de la raffinerie de pétrole. Tout le pétrole qui arrive en majorité par bateaux doit être raffiné, c'est-à-dire séparé en

fractions de composition relativement homogène (Fig.8). Le pétrole brut (le brut) est introduit quelque part dans la colonne sur le plateau dont la composition correspond le plus à celle du pétrole à distiller. Au cours de la distillation, les produits les plus volatils montent vers le haut de la colonne et les plus lourds descendent vers le bas.

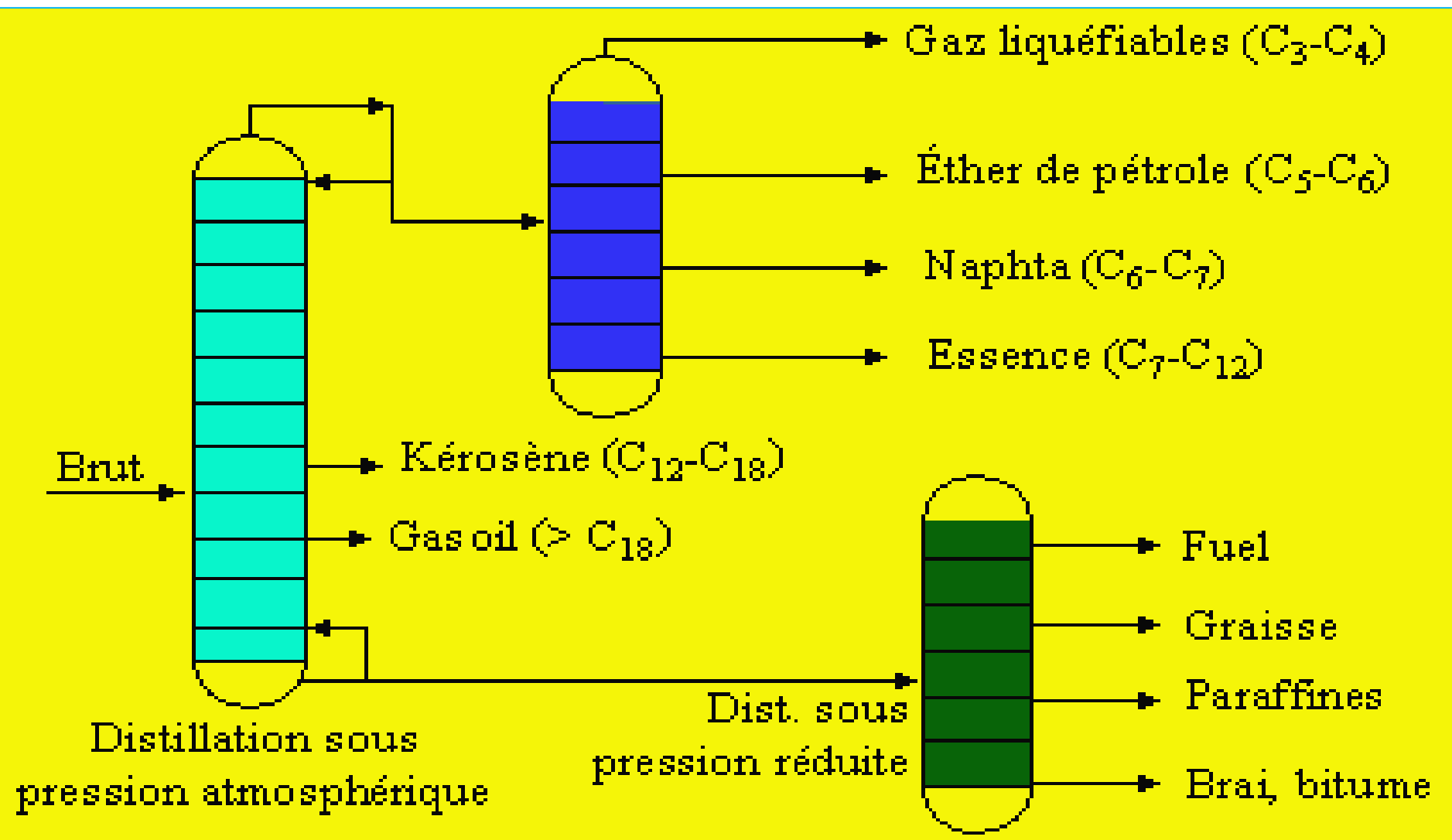


Figure 8: Description schématique du raffinage du pétrole brut

VIII-3-f- Efficacité de la colonne à plateaux :

Elle est exprimée en % et définie par la relation:

$$\text{Efficacité} = \frac{\text{nombre de plateaux théoriques}}{\text{nombre de plateaux réels}} \cdot 100$$

Remarque: le nombre de plateaux théoriques est repérable par construction sur le diagramme d'équilibre (liquide---vapeur) du mélange en fonction de la température (voir fig.6) par exemple.

VIII-3-g- Définition de la volatilité:

Pour un mélange binaire : A + B :

Les volatilités des composés A et B : v_A et v_B sont définies par :

$$v_A = y_A / x_A$$

et

$$v_B = y_B / x_B$$

Avec: x_i et y_i , sont respectivement les fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et la phase vapeur.

Si la température d'ébullition de A, T_A , est inférieure à celle de B, T_B , on a alors $v_A > 1$ et $v_B < 1$.

La volatilité relative α est définie par :



$$\Rightarrow v_B = \frac{y_B}{x_B} = \frac{1 - y_A}{1 - x_A}$$
$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{y_A (1 - x_A)}{x_A (1 - y_A)}$$

VIII-3-h- Détermination du nombre de plateaux théoriques par la méthode de FENSKE:

En utilisant les équations du bilan de matière , on montre que:

$$n + 1 = \frac{\text{Ln} \left[\frac{y_n}{x_0} \left(\frac{1 - y_0}{1 - y_n} \right) \right]}{\text{Ln } \alpha}$$

C'est la formule de FENSKE.
(n: nombre plateaux théoriques)

On peut donc calculer le nombre de plateaux théoriques, si on connaît la composition du mélange initial (x_0 , y_0) et celle du mélange recherché (y_n). Cette formule n'est valide qu'à reflux total : c'est-à-dire au moment où il y a autant de liquide qui descend dans la colonne qu'il y a de vapeur à monter.

VIII-3-i- Détermination du nombre de plateaux théoriques par la Méthode de McCABE et THIELE:

On peut également utiliser le diagramme de **McCABE** et **THIELE** pour déterminer le nombre de plateaux théoriques de la colonne à distillation. Montrer comment ???

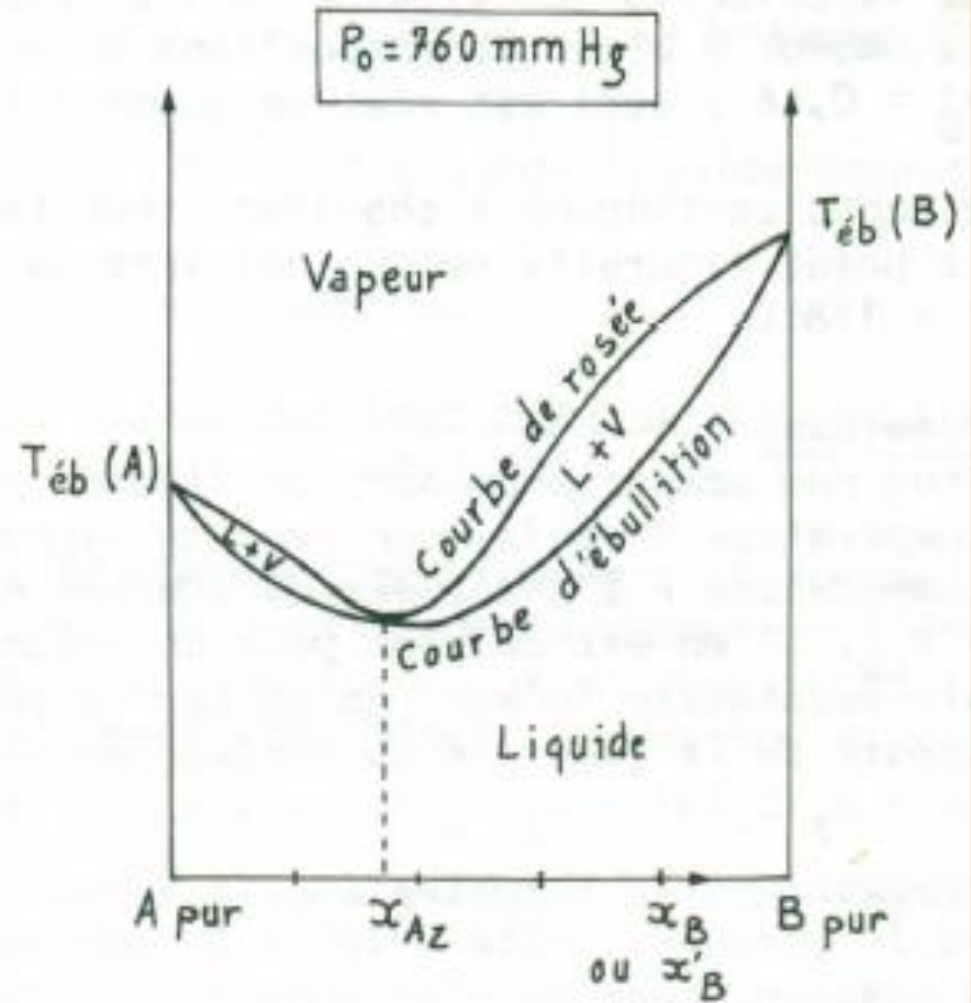
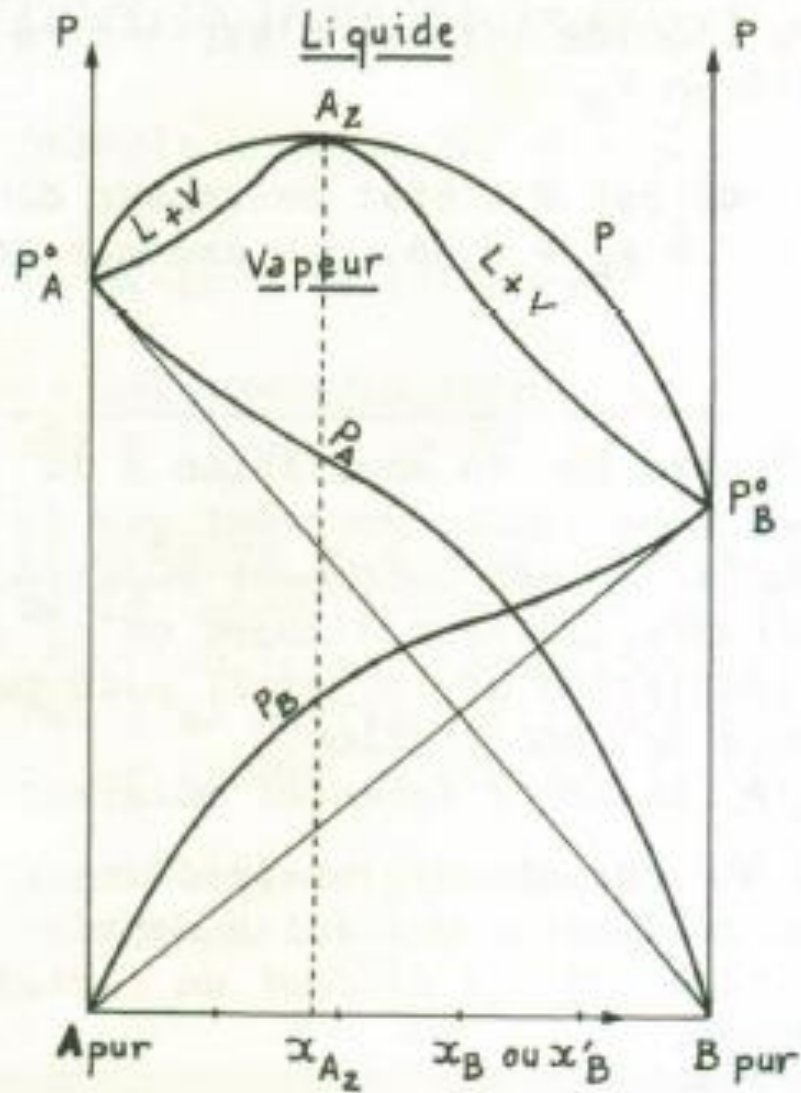
VIII-4-Distillation fractionnée d'un mélange binaire réel formant un azéotrope (mélange réel) avec extrémum (Théorème de Gibbs-Konovalov):

VIII-4-a- Rappel sur les Azéotropes (voir S_3):

Figure 9-a: Diagramme isotherme d'une solution à déviation positive

Figure 9-b: Diagramme isobare d'une solution à déviation positive

$$T = cte$$



On constate, qu'au maximum de pression totale (P_t) correspondra un minimum de température d'ébullition. Ce point est appelé Azéotrope (A_2) à maxima de pression ou à minima de température.

VIII-4-b- Théorème de Gibbs- Konovalov:

i- Enoncé: le théorème de Gibbs-Konovalov permet de démontrer que la composition de la vapeur est égale à celle du liquide pour un extrémum de pression dans un diagramme isotherme ou pour un extrémum de température dans un diagramme isobare.

J- Démonstration du théorème de Gibbs-Konovalov:

En utilisant la figure 9 et par application de la relation de Gibbs-Duhem, on montre effectivement que (voir cours dispensé), qu'au point azéotrope (A_z), on a:

$$\frac{x_A^{\text{liq}}}{x_B^{\text{liq}}} = \frac{x_A^{\text{vap}}}{x_B^{\text{vap}}}$$

Ou bien:

$$x_B^{\text{liq}} = x_B^{\text{vap}} \quad \text{et} \quad x_A^{\text{liq}} = x_A^{\text{vap}}$$

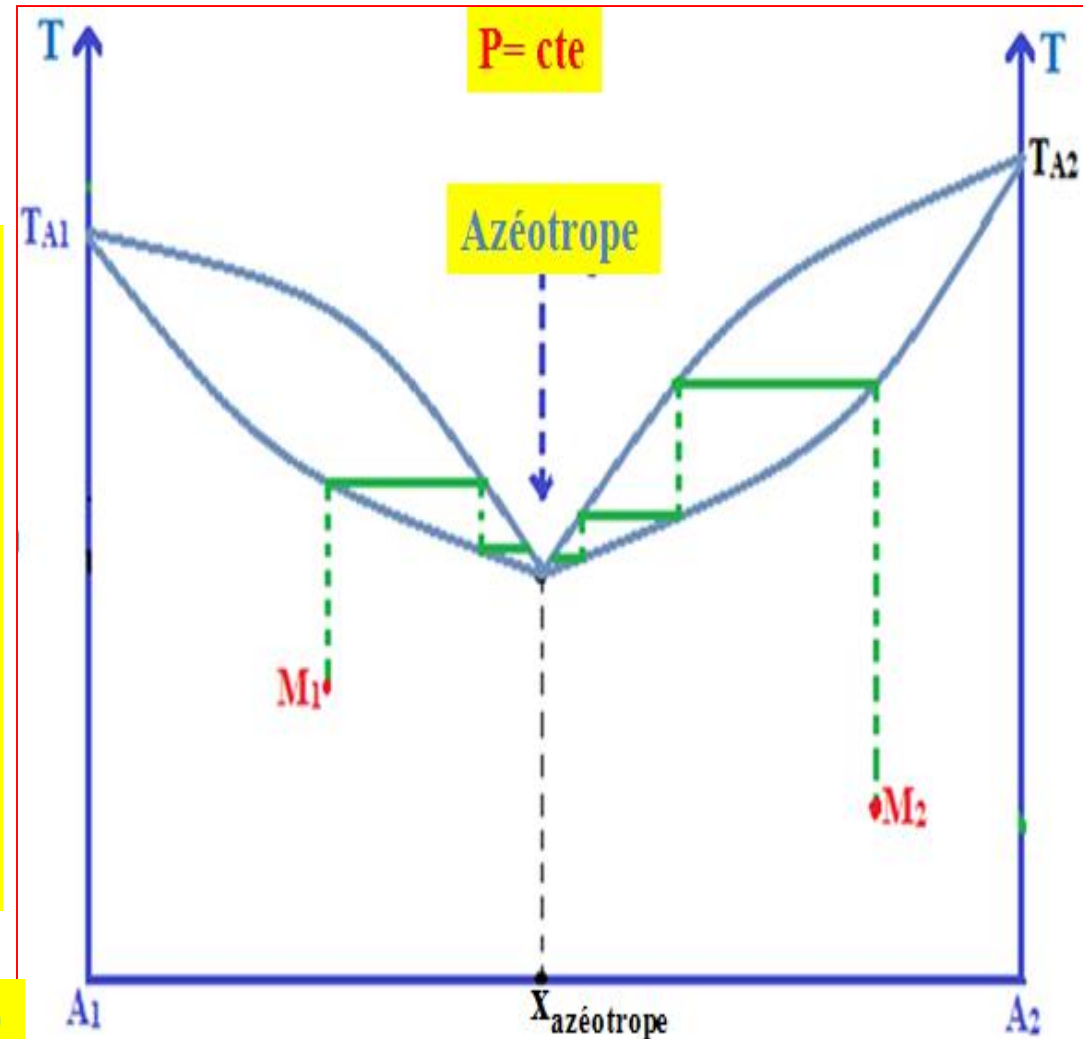
Remarque: La différence par rapport au mélange idéal déjà traité (figure 6), est que l'on n'arrive pas à séparer les deux constituants A_1 et A_2 , mais on obtient un corps pur A_i (A_1 ou A_2) à une extrémité de la colonne et l'azéotrope à l'autre extrémité.

VIII-4-c- cas l'azéotrope positif (figure 10): exemple: Eau- Ethanol:

L'azéotrope sera toujours le **produit de tête** (dans le distillateur) et **un** des deux constituants purs sera dans **la queue** (dans le bouilleur):

-Si on part de M_1 } Azéotrope: tête
 } A_1 : queue

-Si on part de M_2 } Azéotrope: tête
 } A_2 : queue

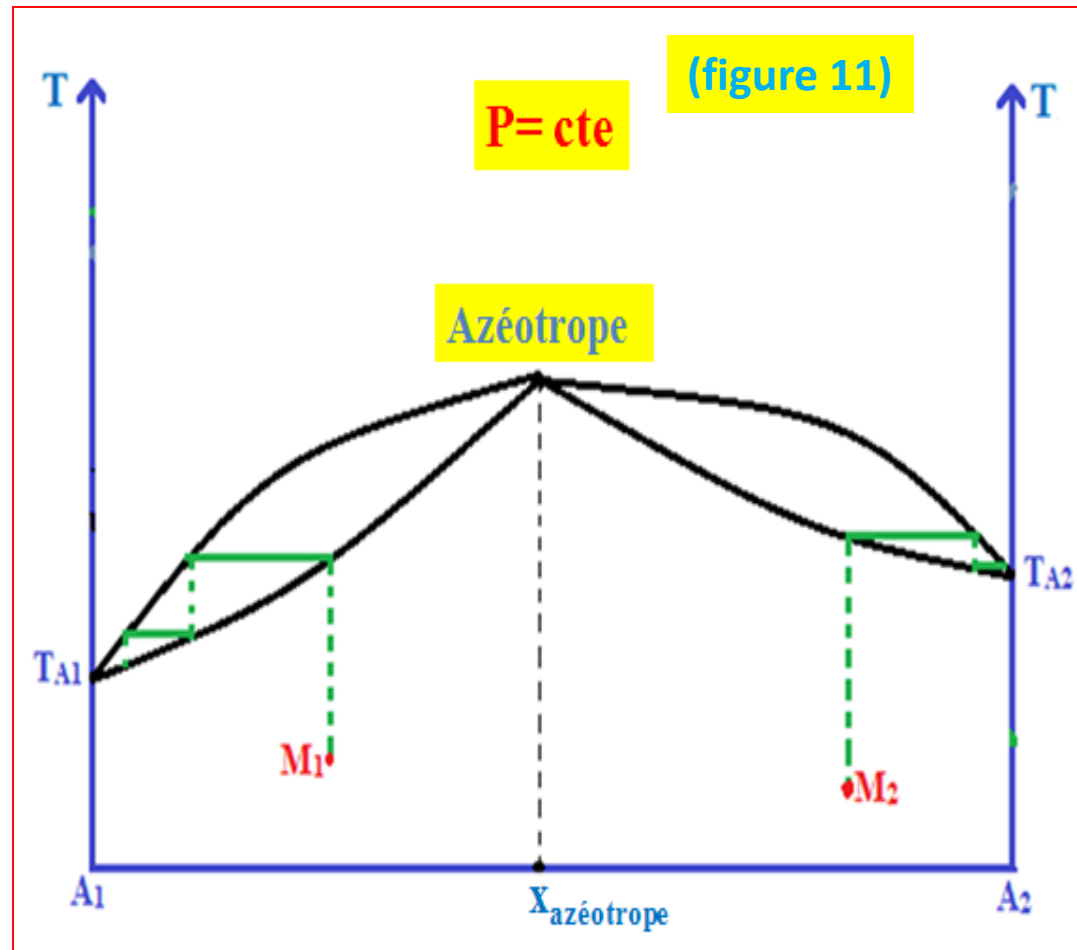


(figure 10)

VIII-4-d- Cas l'azéotrope négatif (figure 11): exemple: $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$:

L'**azéotrope** sera toujours le **produit de la queue** (dans le bouilleur) et **un** des deux constituants purs sera dans **la tête** (dans le distillateur):

- Si on part de M_1 } Azéotrope: queue
 } A_1 : tête
- Si on part de M_2 } Azéotrope: queue
 } A_2 :tête



VII-5- Quelques applications de la distillation fractionnée:

VIII-4- a- Dans l'industrie:

- Distillation de l'air liquide (Fabrication de N_2 et O_2 ,
- Distillation du pétrole brut,...

VIII-4- b- Au Laboratoire:

- Séparation des produits d'une réaction,
- Séparation des constituants d'un mélange naturel,...

VIII-5- Distillation d'un système hétérogène en phases liquides:

VIII-5-a- Entraînement à la vapeur d'eau: liquides non miscibles:

Lorsqu'un produit organique à extraire a une température d'ébullition trop haute, on peut l'entraîner par de la vapeur d'eau (voir schéma du montage dans la **figure 11**). L'entraînement à la vapeur d'eau ne peut pas avoir lieu que si les constituants entraînés sont insolubles dans l'eau (mélange hétérogène), sinon, il faudrait utiliser une extraction ou une distillation fractionnée, mais sans dégrader l'extrait.

Exemple: mélange binaire: **i** - H_2O . Avec le constituant **i** non miscible à l'eau et entraînable à la vapeur d'eau, On donc, en notant: $1 \in \text{H}_2\text{O}$ et $i \in i$:

$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2$ Par application de la **loi de RAOULT**, on déduit:

$P_{\text{tot}} = P_1^\circ + P_2^\circ$ (car $x_2^{\text{liq}} = 1$ et $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = x_1^{\text{liq}} = 1$: système hétérogène: chacun des deux constituants est considéré pur.)

En combinant la loi de **Raoult** et la loi de **Dalton** (Faire la démonstration) on montre que:



$$\frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} = \frac{x_{1\text{vap}}}{x_{2\text{vap}}} = \frac{n_{1\text{vap}}}{n_{2\text{vap}}}$$

On peut alors calculer: m_1 ou m_2 ou M_1 ou M_2 ,.....selon la question qui sera posée??

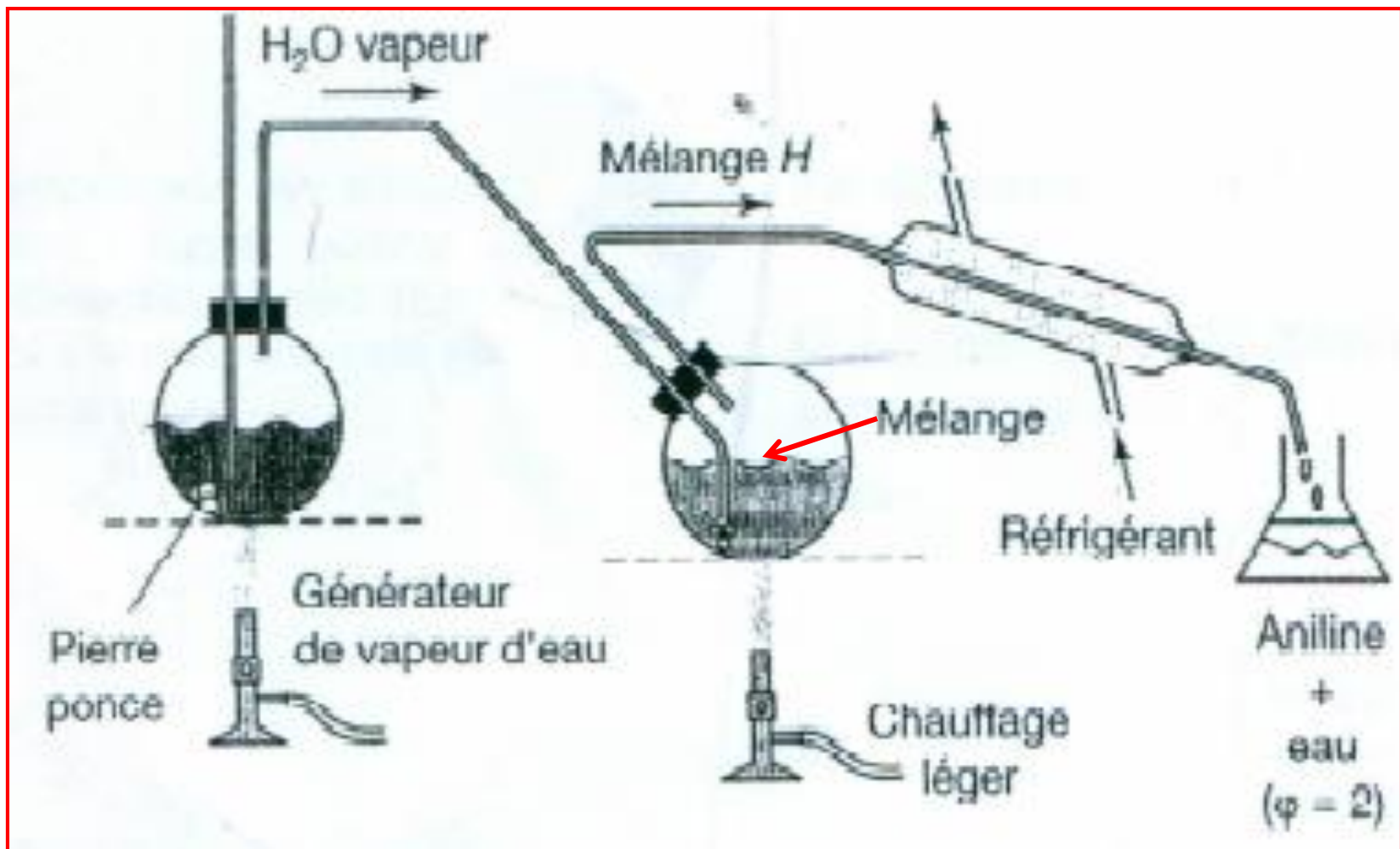


Figure 12: montage de l'entraînement à la vapeur d'eau (ex-situ)

VIII-5-b- HYDRODISTILLATION:

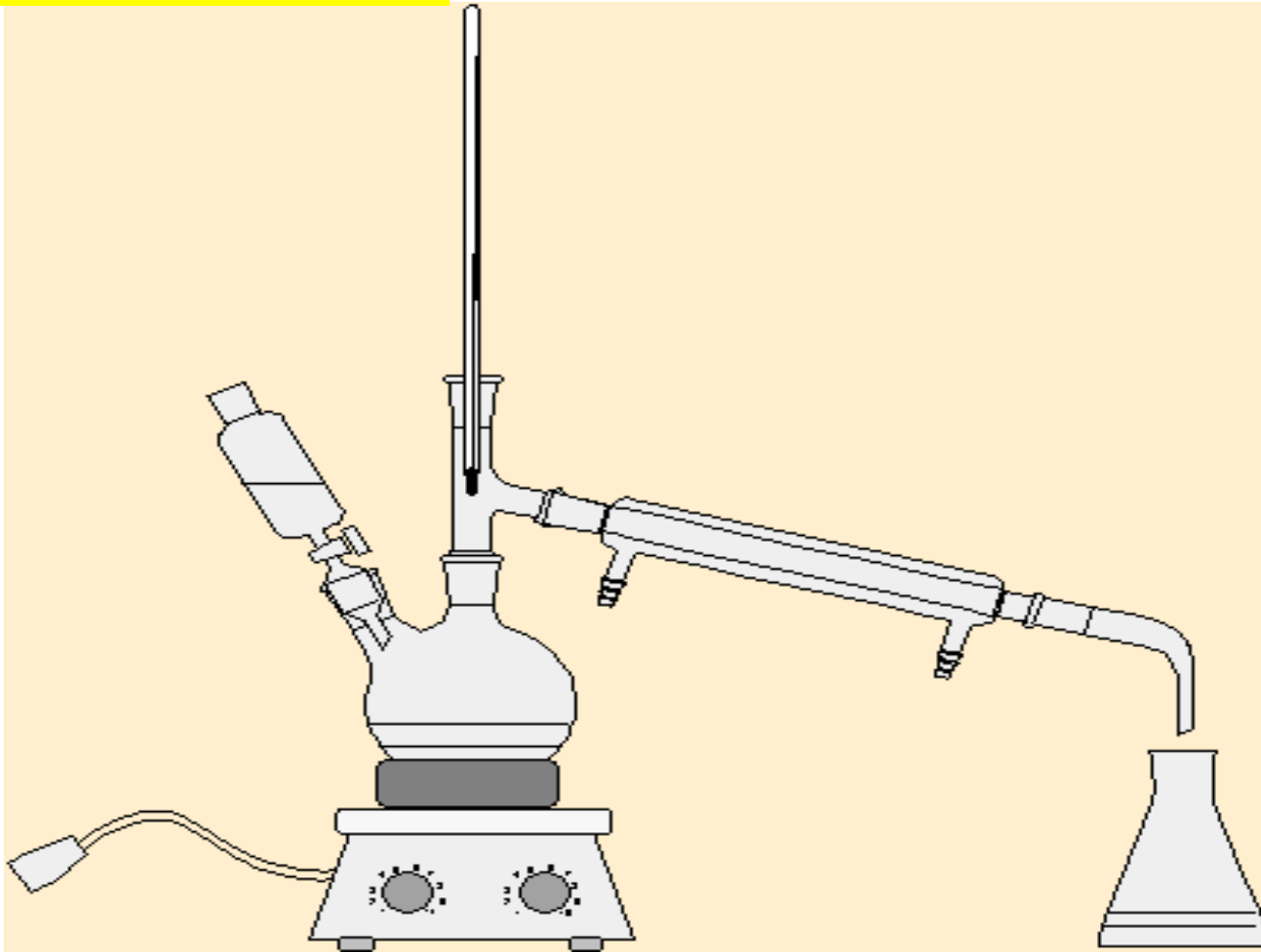
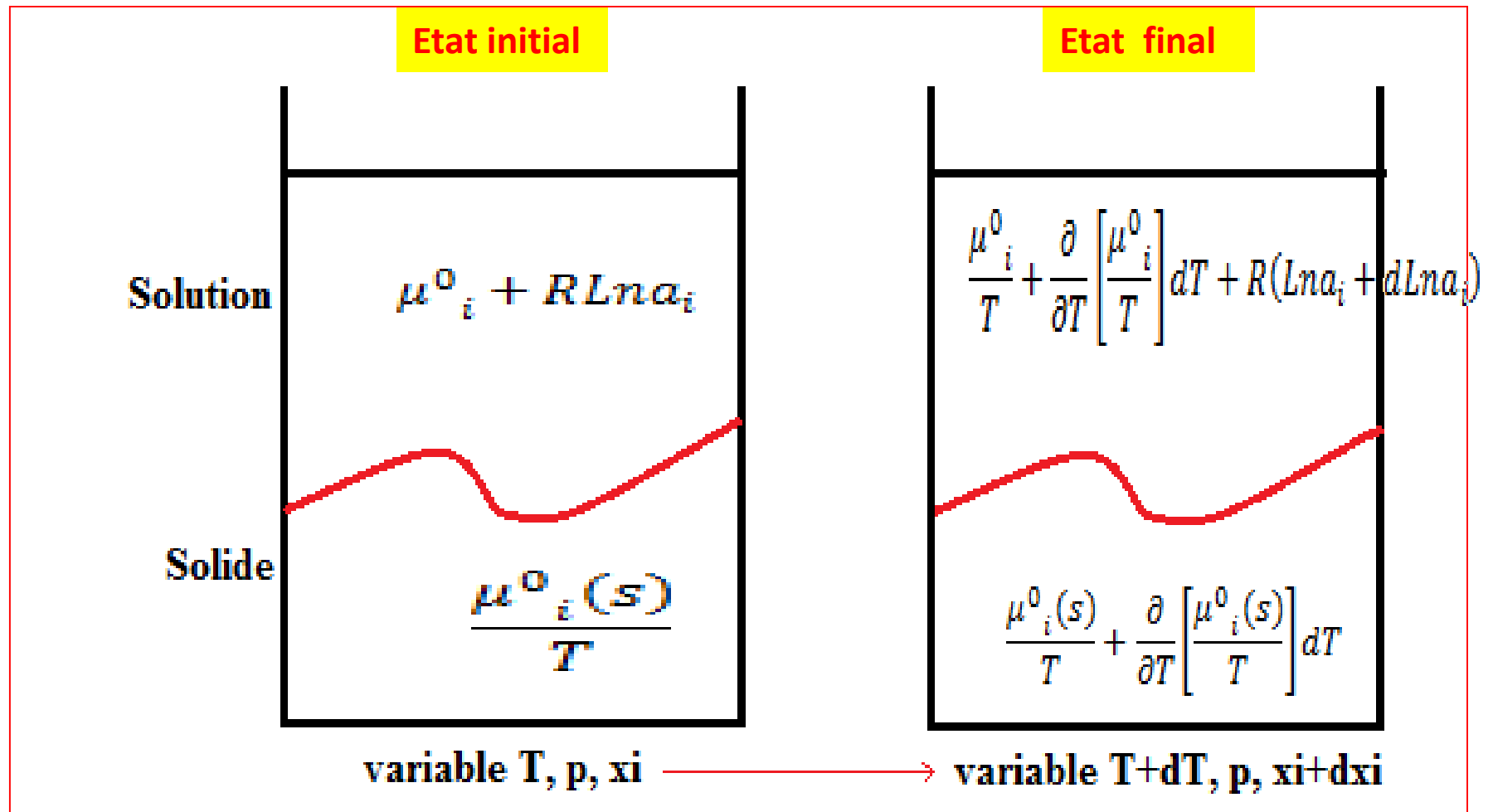


Figure 13: Montage de l'hydrodistillation (in-situ)

L'entraînement à la vapeur d'eau, **ex situ** et **in situ** (hydrodistillation) est utilisée pour l'extraction d'huiles essentielles à partir des liquides naturels prisonniers de leur support solide : **écorces** (cannelle, orange) , **racines** (gingembre) , **feuilles** (laurier , thym, menthe) , **fleurs** (lavande, parfum) , directement plongés dans l'eau , le tout mis à l'ébullition .

IX-1- Etude thermodynamique dans le cas général (réel):

Soit i le constituant présent seul à l'état solide en équilibre avec une solution:



Soit deux états d'équilibres voisins et écrivons l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases, ou plutôt de μ_i/T .

En égalant les variations de μ_i/T il vient

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) dT + R d(\ln a_i) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{0(s)}}{T} \right) dT$$
$$\text{D'où } \frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{H_i^0 - H_i^{0(s)}}{RT^2}$$

$H_i^0 - H_i^{0(s)}$ est l'enthalpie de passage de l'état solide à l'état standard liquide pur.



$$\ln a_1^{liq} = \frac{L_{f1}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{1}{T} \right)$$

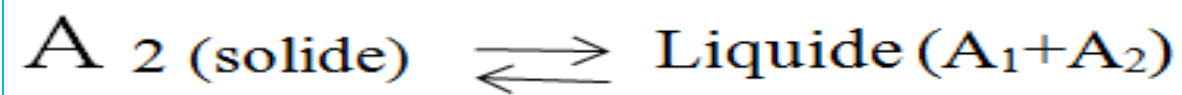
Avec: $L_{f,i} = H_i^{\circ}(\text{liq}) - H_i^{\circ}(\text{sol})$

Idem: pour $\ln a_2^{liq}$

IX-2-Cas des solution idéales: Etude d'un mélange de deux constituants non miscibles à l'état solide, totalement miscible à l'état liquide:

IX-2-a- Etablissement de l'équation des courbes:

- Soit l'équilibre suivant :



Sous une pression constante $P=1$ bar.

L'existence de cet équilibre impose l'égalité du potentiel chimique du composé A_2 dans le solide et dans le mélange liquide :

$$\mu_2^{0 \text{ liq}} + RT \ln x_2^{\text{liq}} = \mu_2^{0 \text{ sol}}$$

si le mélange liquide est idéal.

- Afin d'utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz, on divise par T chaque membre de cette équation, soit

$$RT \ln x_2^{\text{liq}} = \frac{\mu_2^{0 \text{ sol}} - \mu_2^{0 \text{ liq}}}{T}$$

Puis on divise par rapport à la température :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_2^{0\text{ sol}} - \mu_2^{0\text{ liq}}}{T} \right) = - \frac{h_2^{0\text{ sol}} - h_2^{0\text{ liq}}}{T^2}$$

(relation de Gibbs-Helmholtz)

Avec:

$$h_2^{0\text{ sol}} - h_2^{0\text{ liq}} = -L_{f2}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_2^{\text{liq}}).$$

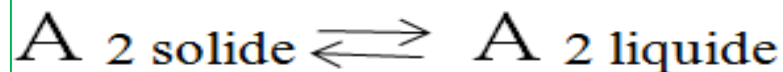
On obtient alors l'équation différentielle :

$$\frac{\partial}{\partial T} (R \ln x_2^{\text{liq}}) = \frac{L_{f2}}{T^2}$$

Par intégration on obtient:

$$\ln x_2^{\text{liq}} = - \frac{L_{f2}}{RT} + \text{constante}$$

On détermine cette constante lorsqu'on a l'équilibre suivant :



- C'est-à-dire quand: $x_2^{liq} = 1$

la température est alors celle de la fusion du composé:

$$A_2 : T = T_2^{fus}$$

$$\ln x_2^{liq} = \frac{L_{f,2}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T} \right) \quad \text{Equation: [1]} \quad \longrightarrow \quad \ln x_2^{liq} = \frac{L_{f,2}}{R} \left(\frac{T - T_{f,2}}{TT_{f,2}} \right)$$

- Pour l'équilibre: $A_{1\text{ solide}} \rightleftharpoons \text{Liquide (A}_1 + \text{A}_2)$

On peut évidemment démontrer le même type de relation soit:

Equation: [2]

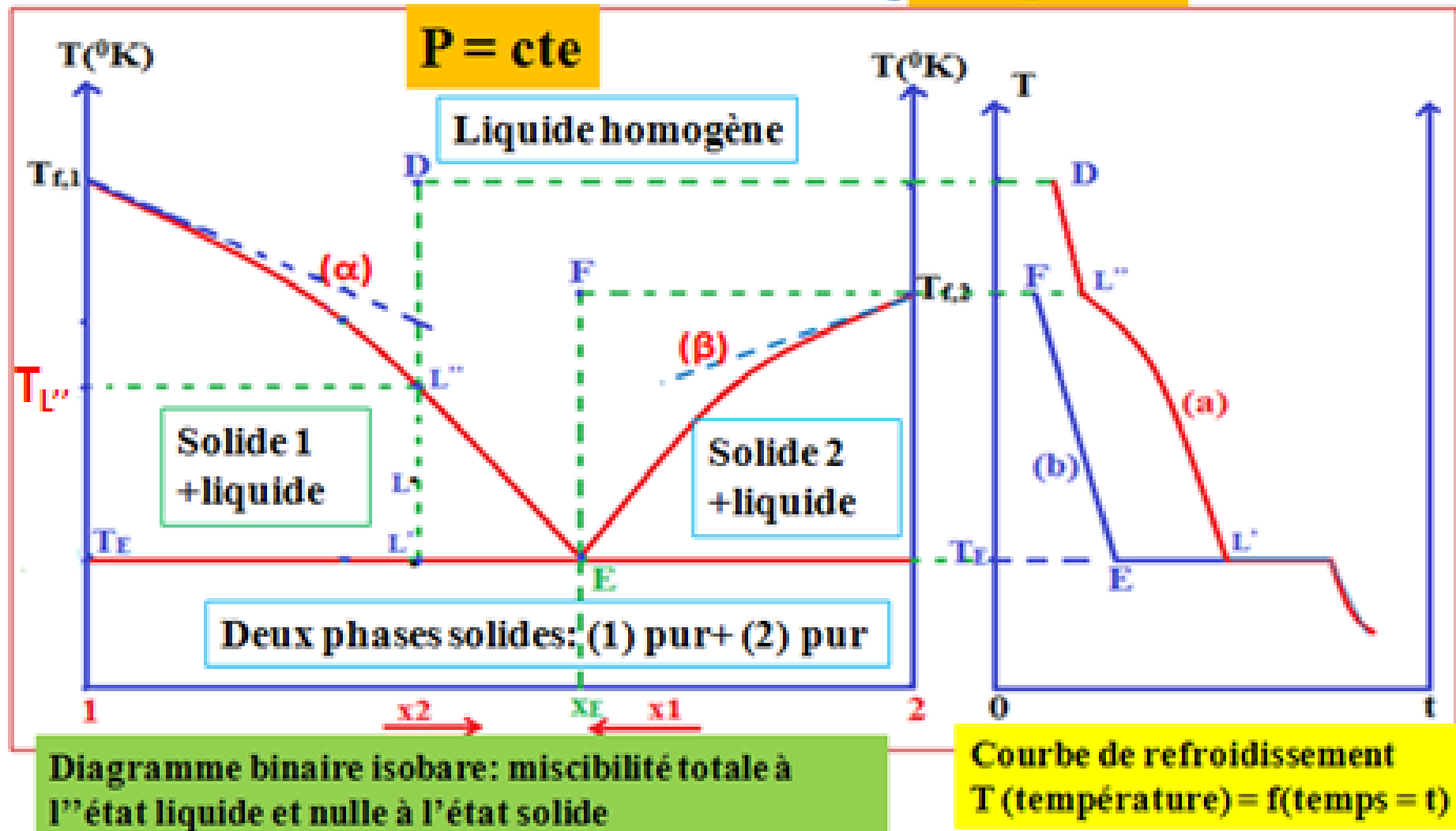


$$\ln x_1^{liq} = \frac{l_{f,1}}{R} \left(\frac{T - T_{f,1}}{TT_{f,1}} \right)$$

Remarque: Les équations [1] et [2] ont été utilisées pour les solutions diluées pour établir l'équation de la loi de la cryoscopie (voir chapitre VII). Cette loi est illustrée par les droites, en pointillé -----, données sur le diagramme suivant:

Les équations précédentes 1 et 2 permettent de tracer le diagramme binaire isobare: avec:

1 = α -naphtol
2 = naphthalène



La droite (α):: cryoscopie du naphthalène (2) dans le α -naphtol (1)
La droite (β):: cryoscopie du α -naphtol (1) dans le naphthalène (2)

Voir l'équation de la cryoscopie au Chapitre: VII

Lecture du diagramme binaire isobare:

- Donner la définition du liquidus et du solidus?
- Sur le diagramme isobare, indiquer l'emplacement des courbes liquidus et les courbes solidus (voir cours dispensé)?

Dans le diagramme isobare ci-dessus:

- au dessus du liquidus tout est liquide (1 phase),
 - au dessous du solidus tout est solide (2 phases),
 - entre le solidus et le liquidus, il y a en équilibre une phase solide (constituant (1) ou (2)) et une phase liquide contenant les deux constituants miscibles (1) et (2),
 - pour les points du segment isotherme $T = T_E$, il y a en équilibre le liquide contenant les deux constituants miscibles et les deux constituants solides non miscibles
- Ce diagramme montre que l'introduction d'un second constituant abaisse le point de fusion d'une substance pure (cas particulier: application de la cryoscopie en solution diluées (voir diagramme))
 - Etude du refroidissement d'un mélange liquide, repensent par le point D.
 - Le constituant 1 précipite quand la température atteint celle du point L' soit $T_{L'}$. Quand la température atteint T_E , les deux solides 1 et 2 coprécipitent dans les proportions de x_E , c'est l'eutectique (point E), dont la température de fusion est inférieure à celle de ces deux composants purs (1) et (2).
 - Il y a donc une seule température T_E où le liquide puisse coexister avec deux phases solides : c'est la température la plus basse où le liquide puisse exister.

Courbe de refroidissement $T = f(t)$:

- La courbe de refroidissement (ou courbe d'analyse thermique de refroidissement) consiste à refroidir un mélange de manière régulière.
- Les cassures d'une courbe (point L'' , $L'' \equiv E$) correspondent à l'apparition ou à la disparition d'une phase.
- La vitesse de refroidissement est défini par :

$$V_{ref} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{deg/min})$$

Expliquer pourquoi:

$$V_{ref}(DL'') > V_{ref}(L''L') ??$$

IX-3- Définition de l'Eutectique:

- ✓ Le point E est appelé **Eutectique**
- ✓ Le mélange **euctectoïde** représente un agrégat de **microcristaux** des deux constituants **(1) + (2)**, et se comporte **comme un corps pur**.
- ✓ Les coordonnées (T_E et x_E) s'obtiennent à partir des équations précédentes [1] et [2], en écrivant les égalités suivantes:

$$\ln x_{2E}^{liq} = \frac{L_{f2}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{fus}} - \frac{1}{T_E} \right) \text{ et } \ln (1 - x_{2E}^{liq}) = \frac{L_{f1}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{fus}} - \frac{1}{T_E} \right)$$

➤ L'élimination, par exemple, de x_{2E} entre ces deux équations permet de calculer T_E .

VIII-4- Applications:

- **Identification des composés organiques:** soit **A** (connu) et **B** (inconnu) deux composés organiques dont la température de fusion **T** est identique; si le mélange des deux composés fond à une température **T' < T**, on peut conclure que ces deux composés sont différents, si **T = T'** il s'agit alors du même produit.
- On comprend bien que deux échantillons d'un même composé chimique contenant des impuretés, celui qui a la température de fusion la plus élevée et le plus pur.

➤ **Préparation industrielle de l'aluminium:** L'alumine pure fond à 2020 °C; dans l'industrie, on y ajoute un mélange adéquat, qui abaisse la température de fusion du mélange à 1000 °C et permet ainsi d'obtenir l'aluminium à l'état liquide.

➤ **Cas des solutions aqueuses de sels:** exemple: **solution aqueuse de NaCl**, de tels mélanges sont utilisés pour:

- réaliser commodément des mélanges réfrigérants,
- provoquer le dégel des routes en hiver, quand la température est inférieure à 0°C

**TRAVAILLER BIEN
BON COURAGE**